



PCT

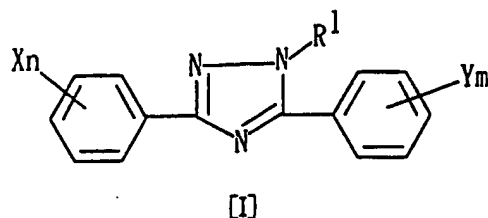
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07D 249/08, A01N 43/653</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/24110</p> <p>(43) 国際公開日 1994年10月27日(27.10.94)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00629</p> <p>(22) 国際出願日 1994年4月15日(15. 04. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/113802 1993年4月16日(16. 04. 93) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) クミアイ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)(JP/JP) イハラケミカル工業株式会社 (IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)(JP/JP) 〒110-91 東京都台東区池之端1丁目4番26号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 池田篤彦(IKEDA, Atsuhiko)(JP/JP) 尾崎正美(OZAKI, Masami)(JP/JP) 穂波礼次郎(HONAMI, Reiji)(JP/JP) 弓田隆司(YUMITA, Takashi)(JP/JP) 〒437-12 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1 株式会社ケイ・アイ研究所内 Shizuoka, (JP) 矢野祐幸(YANO, Hiroyuki)(JP/JP) 〒439 静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地 Shizuoka, (JP) 中野勇樹(NAKANO, Yuki)(JP/JP) 〒439 静岡県小笠郡菊川町下内田2356番地の6 Shizuoka, (JP) 栗原 浩(KURIHARA, Yutaka)(JP/JP) 〒439 静岡県小笠郡菊川町青葉台1丁目6番地の4 Shizuoka, (JP)</p>		<p>平野忠美(HIRANO, Tadayoshi)(JP/JP) 〒436 静岡県掛川市葛ヶ丘3丁目9番2号 Shizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 杉村英秀, 外(SUGIMURA, Akihide et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CN, KR, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : TRIAZOLE DERIVATIVE, INSECTICIDAL/ACARICIDAL AGENT, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 トリアゾール誘導体、殺虫、殺ダニ剤及び製造法</p> <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A triazole derivative represented by general formula (I) and an insecticidal/acaricidal agent containing the same as the active ingredient, wherein R¹ represents alkyl; X represents hydrogen, halogen or alkyl; n represents an integer of 1 to 5; Y represents halogen, nitro or alkyl; and m represents an integer of 2 to 5. This derivative has an excellent drug action on various detrimental insects, in particular, aphids and spider mites.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

一般式



(式中、 R^1 はアルキル基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を示し、nは1～5の整数を示し、Yはハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基を示し、mは2～5の整数を示す。) にて表されるトリアゾール誘導体及びこれを有効成分として含有する殺虫、殺ダニ剤を提供する。

本発明のトリアゾール誘導体は、種々の有害昆虫類、特にアブラムシ類、ハダニ類に対して優れた効力を示す。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LJ	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	カボベルデ	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明 細 書

トリアゾール誘導体、殺虫、殺ダニ剤及び製造法

〔技術分野〕

本発明は、トリアゾール誘導体これを有効成分として含有する殺虫、殺ダニ剤及び製造法に関するものである。

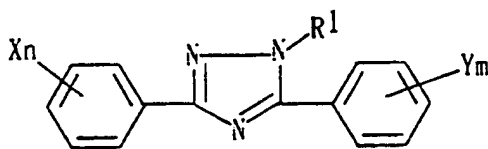
〔背景技術〕

従来、本発明化合物に化学構造上類似している化合物を含む先行技術としては、特開昭56-154464号公報明細書及びRD278004号公開技報が知られている。そこには殺虫、殺ダニ活性を有することが開示されている。しかしながら、該公報明細書及び該公開技報に記載された化合物の殺虫、殺ダニ活性は充分とはいえない。

〔発明の開示〕

本発明者らは、新規でかつ有用な殺虫、殺ダニ剤を開発すべく、種々のトリアゾール誘導体を合成し、その生理活性について検討を重ねた。その結果、本発明化合物が、特開昭56-154464号公報明細書及びRD278004号公開技報に具体的に記載された化合物と比較し、種々の有害昆虫類、有害ダニ類に対し、極めて優れた殺虫、殺ダニ活性を有することを見出した。特に、トリアゾール環の5位に置換したベンゼン環上に複数の置換基を有することを特徴とし、ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニなどのハダニ類、ワタアブラムシなどのアブラムシ類、コナガなどの鱗翅目害虫にも極めて優れた殺滅活性を有することを見出し本発明を完成したものである。

本発明は一般式〔I〕



〔式中、R¹はアルキル基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基またはトリフルオロメチル基を示し、nは1～5の整数を示し、nが2以上の時、Xは任意に同種または異

種の組み合わせでもよい。Yはハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオアルキル基、アルキルスルフィニルアルキル基、アルキルスルホニルアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、シクロアルキルアルケニル基、シクロアルキルアルキニル基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、トリアルキルシリルアルキル基、トリアルキルシリルアルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基または式



(式中、Aは酸素原子、硫黄原子、低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ基、オキシ低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ低級アルキレン基、低級アルキレンチオ基、チオ低級アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基を示し、kは0または1を示し、Qはメチン基または窒素原子を示す。R²は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基またはトリフルオロメトキシ基を示し、jは1～5の整数を示し、jが2以上の時R²は任意に同種または異種の組み合わせでもよい。)で表される基を示し、mは2～5の整数を示し、任意に同種または異種の組み合わせでもよい。)にて表されるトリアゾール誘導体、これを有効成分として含有する殺虫、殺ダニ剤及び製造法である。

尚、本明細書において、アルキル基とは、炭素数が1～30の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を意味し、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、5-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、6-メチルヘプチル基、n-ノニル基、7-メチルオクチル基、n-デシル基、8-メチルノニル基、n-ウンデシル基、9-メチルデシ

ル基、*n*-ドデシル基、10-メチルウンデシル基、*n*-トリデシル基、11-メチルドデシル基、*n*-テトラデシル基、12-メチルトリデシル基、*n*-ペンタデシル基、13-メチル-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基等を包含する。

アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基及びアルキルスルホニル基とは、それぞれアルキル部分が上記の意味を有する(アルキル)-O-基、(アルキル)-S-基、(アルキル)-SO-基及び(アルキル)-SO₂-基を示す。アルキルチオアルキル基、アルキルスルフィニルアルキル基及びアルキルスルホニル基とは、それぞれアルキル部分が上記の意味を有する(アルキル)-S-(アルキル)-基、(アルキル)-SO-(アルキル)-基、(アルキル)-SO₂-(アルキル)-基を示す。ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子を包含する。

アルケニル基とは、炭素数が2~20の直鎖または分岐鎖状のアルケニル基を意味し、例えば、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基等を包含する。

アルキニル基とは、炭素数が2~20の直鎖または分岐鎖状のアルキニル基を意味し、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、3,3-ジメチル-1-ブチニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-1-ペンチニル基、5-メチル-1-ヘキシニル基、4-メチル-1-ヘキシニル基、3-メチル-1-ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ウンデシニル基、ドデシニル基、トリデシニル基、テトラデシニル基、ペンタデシニル基、ヘキサデシニル基等を包含する。

シクロアルキル基とは、炭素数3~12のシクロアルキル基を意味し、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を包含する。シクロアルキルアルキル基とは、炭素数6~12のシクロアルキルアルキル基を意味し、例えば、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルエチル基、シク

ロヘキシルエチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロヘキシルペンチル基等を包含する。

シクロアルキルアルコキシ基とは、シクロアルキルアルキル部分が上記の意味を有する（シクロアルキルアルキル）-O-基を示す。シクロアルキルアルケニル基とは、炭素数5～12のシクロアルキルアルケニル基を意味し、例えば、シクロペンチルビニル基、シクロヘキシルビニル基、3-シクロペンチル-1-プロペニル基、3-シクロヘキシル-1-プロペニル基、5-シクロヘキシル-1-ペンテニル基等を包含する。シクロアルキルアルキニル基とは、炭素数5～12のシクロアルキルアルキニル基を意味し、例えば、シクロペンチルエチニル基、シクロヘキシルエチニル基、3-シクロペンチル-1-プロピニル基、3-シクロヘキシル-1-プロピニル基等を包含する。

ハロアルキル基とは、ハロゲン原子によって置換されたアルキル基を意味し、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を包含する。ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味を有する（ハロアルキル）-O-基を示す。

トリアルキルシリルアルキル基とは、例えば、トリメチルシリルメチル基、ジメチルエチルシリルメチル基、ブチルジメチルシリルメチル基等を示す。トリアルキルシリルアルコキシ基とは、トリアルキルシリルアルキル部分が上記の意味を有する（トリアルキルシリルアルキル）-O-基を示す。

低級アルキレン基とは、例えば、メチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、トリメチレン基、1-メチルエチレン基、ジメチルメチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基等を示す。低級アルキレンオキシ基とは、低級アルキレン部分が上記の意味である（低級アルキレン）-O-基を示す。オキシ低級アルキレン基とは、低級アルキレン部分が上記の意味である-O-（低級アルキレン）-基を示す。

低級アルキレンオキシ低級アルキレン基とは、低級アルキレン部分が上記の意味である（低級アルキレン）-O-（低級アルキレン）-基を示す。低級アルキレンチオ基とは、低級アルキレン部分が上記の意味である（低級アルキレン）-S-基を示す。チオ低級アルキレン基とは、低級アルキレン部分が上記の

意味である $-S-$ (低級アルキレン) $-$ 基を示す。

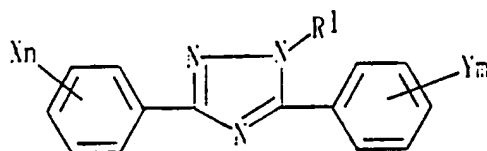
前記一般式〔I〕において、好ましい化合物群としては、 R^1 が炭素数 1～6 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基、好ましくはメチル基を示し、 X が水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基を示し、 n が 1～3 の整数であり、 n が 2 または 3 のとき、 X は任意に同種または異種の組み合わせでもよく、 Y がハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～20 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキルアルコキシ基、炭素数 1～20 の直鎖または分岐鎖状のアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、炭素数 3～16 の直鎖または分岐鎖状のアルキニル基、炭素数 5～12 のシクロアルキルアルキニル基、トリ (アルキル) シリルアルキル基、トリ (アルキル) シリルアルコキシ基または式



(式中、 A が酸素原子、硫黄原子、低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ基、オキシ低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ低級アルキレン基であり、 k が 0 または 1 であって、 Q がメチン基または窒素原子であり、 R^2 が水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基であり、 j は 1～5 の整数を示し、 j が 2 以上の時 R^2 が任意に同種または異種の組み合わせでよい。) で表される基を示し、 m は 2～5 の整数であって、 Y は任意に同種または異種の組み合わせでよい化合物があげられる。

次に、一般式〔I〕で表される本発明化合物の代表的な具体例を第 1 表～第 2 表に例示する。尚、化合物番号は以後の記載において参照される。

第1表



化合物 番 号	R ¹	X _n	Y _m	融点(°C) 批 屈折率(n _D ²⁰)
1	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 3-NO ₂	124.0-125.0
2	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 3-NO ₂	112.0-114.0
3	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-NO ₂	
4	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-NO ₂	144.0-148.0
5	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-NO ₂	129.0-130.0
6	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-NO ₂	121.0-124.0
7	CH ₃	2-Cl	3-NO ₂ , 4-Cl	
8	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-NO ₂ , 4-Cl	124.0-126.5
9	CH ₃	2-Cl	2, 6-Cl ₂ , 3-NO ₂	155.0-156.0
10	CH ₃	2-Cl, 6-F	2, 6-Cl ₂ , 3-NO ₂	108.0-109.0
11	CH ₃	2-Cl	2, 6-Cl ₂ , 4-NO ₂	
12	CH ₃	2-Cl, 6-F	2, 6-Cl ₂ , 4-NO ₂	158.0-162.0
13	CH ₃	2-Cl	2, 4-Cl ₂ , 3, 5-(NO ₂) ₂	
14	CH ₃	2-Cl, 6-F	2, 4-Cl ₂ , 3, 5-(NO ₂) ₂	
15	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₂ H ₅	75.5-77.5
16	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₂ H ₅	1.5930
17	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-C ₂ H ₅	
18	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	70.0-72.0
19	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	1.5868
20	C ₂ H ₅	2-Cl	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	
21	C ₂ H ₅	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	
22	C ₃ H ₇ -i	2-Cl	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	
23	C ₃ H ₇ -i	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₃ H ₇	
24	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₃ H ₇ -i	90.0-92.0
25	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₃ H ₇ -i	
26	CH ₃	2-Cl	2, 4, 6-(C ₃ H ₇ -i) ₃	
27	CH ₃	2-Cl, 6-F	2, 4, 6-(C ₃ H ₇ -i) ₃	

第1表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	Y _m	融点(°C) 註出 屈折率(n _D ²⁰)
28	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₄ H ₉	1. 5962
29	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₄ H ₉	1. 5667
30	CH ₃	H	2-Cl, 5-C ₄ H ₉ -t	
31	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-C ₄ H ₉ -t	1. 5931
32	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-C ₄ H ₉ -t	1. 5943
33	CH ₃	2, 6-F ₂	2-OC ₂ H ₅ , 4-C ₄ H ₉ -t	146. 0-148. 0
34	CH ₃	2-Cl	2-OC ₂ H ₅ , 4-C ₄ H ₉ -t	1. 5818
35	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-OC ₂ H ₅ , 4-C ₄ H ₉ -t	108. 0-111. 0
36	CH ₃	2, 6-F ₂	2-Cl, 4-C ₅ H ₁₁	1. 5629
37	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₅ H ₁₁	1. 5849
38	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₅ H ₁₁	1. 5710
39	CH ₃	2, 6-F ₂	2-Cl, 4-C ₆ H ₁₃	1. 5591
40	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₆ H ₁₃	1. 5830
41	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₆ H ₁₃	1. 5638
42	CH ₃	2-Cl	2-F, 5-C ₆ H ₁₃	1. 5779
43	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-F, 5-C ₆ H ₁₃	1. 5608
44	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₇ H ₁₅	1. 5824
45	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₇ H ₁₅	
46	CH ₃	2, 6-F ₂	2-F, 5-C ₁₁ H ₂₃	70. 0-73. 0
47	CH ₃	2-Cl	2-F, 5-C ₁₁ H ₂₃	35. 0-37. 0
48	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-F, 5-C ₁₁ H ₂₃	1. 5419
49	CH ₃	2, 6-F ₂	2-Cl, 4-C ₁₂ H ₂₅	
50	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-C ₁₂ H ₂₅	76. 0-77. 0
51	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-C ₁₂ H ₂₅	1. 5490
52	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-C ₁₅ H ₃₁	
53	CH ₃	H	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	
54	CH ₃	2-CH ₃	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	
55	CH ₃	2-OCH ₃	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	
56	CH ₃	2-SCH ₃	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	
57	CH ₃	2-NO ₂	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	
58	CH ₃	2-CN	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	

第1表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	Y m	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
59	CH ₃	2-CF ₃	3, 5-(OC ₂ H ₅) ₂	115.0-117.0
60	CH ₃	2-Cl	2-OC ₂ H ₅ , 4, 5-Cl ₂	
61	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-OC ₂ H ₅ , 4, 5-Cl ₂	
62	CH ₃	2-Cl	2-OC ₂ H ₅ , 4, 5-F ₂	1.5590
63	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-OC ₂ H ₅ , 4, 5-F ₂	
64	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OC ₄ H ₉	
65	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OC ₄ H ₉	60.0-62.0
66	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OC ₅ H ₁₁	
67	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OC ₅ H ₁₁	
68	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-OC ₅ H ₁₁ , 4-Cl	測定不可
69	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-OC ₅ H ₁₁ -i, 4-Cl	
70	CH ₃	2-Cl	3, 5-(OC ₅ H ₁₁) ₂	
71	CH ₃	2-Cl, 6-F	3, 5-(OC ₅ H ₁₁) ₂	1.5728
72	CH ₃	2, 6-Cl ₂	2-Cl, 4-OC ₈ H ₁₇	
73	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OC ₈ H ₁₇	
74	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OC ₈ H ₁₇	51.0-54.0
75	CH ₃	2-Cl	3-Cl, 4-OC ₈ H ₁₇	
76	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-OC ₈ H ₁₇	
77	CH ₃	2-Cl	3-OC ₈ H ₁₇ , 4-Cl	1.5641
78	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-OC ₈ H ₁₇ , 4-Cl	
79	CH ₃	2-Cl	3, 5-(OC ₈ H ₁₇) ₂	
80	CH ₃	2-Cl, 6-F	3, 5-(OC ₈ H ₁₇) ₂	47.0-49.0
81	CH ₃	2-NO ₂	3-Cl, 4-OC ₁₂ H ₂₅	
82	CH ₃	2-SCH ₃	3-Cl, 4-OC ₁₂ H ₂₅	
83	CH ₃	2-Cl	3-Cl, 4-OC ₁₅ H ₃₁	1.5658
84	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-OC ₁₅ H ₃₁	
85	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-CH ₂ OCH ₃	
86	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-(CH ₂) ₃ OC ₃ H ₇	測定不可
87	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	
88	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	
89	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SCH ₃ , 4-Cl	1.5946









第1表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	Y _m	融点(°C) 計出 屈折率(n _D ²⁰)
90	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SC ₃ H ₇ , 4-Cl	
91	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SC ₆ H ₁₃ , 4-Cl	
92	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SOCH ₃ , 4-Cl	
93	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SOC ₃ H ₇ , 4-Cl	
94	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SOC ₆ H ₁₃ , 4-Cl	
95	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SO ₂ CH ₃ , 4-Cl	
96	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SO ₂ C ₃ H ₇ , 4-Cl	
97	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-SO ₂ C ₆ H ₁₃ , 4-Cl	
98	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SCH ₃ , 4-C ₂ H ₅	
99	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SC ₃ H ₇ , 4-C ₂ H ₅	
100	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH ₂ SC ₅ H ₁₁	
101	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH ₂ SC ₅ H ₁₁	
102	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SC ₆ H ₁₃ , 4-C ₂ H ₅	
103	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SOCH ₃ , 4-C ₂ H ₅	
104	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SOC ₃ H ₇ , 4-C ₂ H ₅	
105	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH ₂ SOC ₅ H ₁₁	
106	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH ₂ SOC ₅ H ₁₁	
107	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SOC ₆ H ₁₃ , 4-C ₂ H ₅	
108	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH ₂ SO ₂ C ₅ H ₁₁	
109	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH ₂ SO ₂ C ₅ H ₁₁	
110	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SO ₂ CH ₃ , 4-C ₂ H ₅	
111	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SO ₂ C ₃ H ₇ , 4-C ₂ H ₅	
112	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₁₃ , 4-C ₂ H ₅	
113	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-C ₂ F ₅	1.5110
114	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-C ₂ F ₅	
115	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-C ₄ F ₉	
116	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-C ₄ F ₉	1.5392
117	CH ₃	2-Cl	3-C ₄ F ₉ , 4-Cl	
118	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-C ₄ F ₉ , 4-Cl	70.0-76.0
119	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-C ₆ F ₁₃	
120	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-C ₆ F ₁₃	78.0-82.0

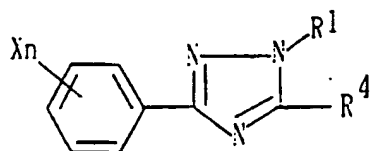
第1表 (続き)

化合物 番 号	R 1	X n	Y m	融点(°C) 計測 屈折率(n_D^{20})
121	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-F, 5-C ₄ F ₉	1.5090
122	CH ₃	2-Cl	3, 5-Cl ₂ , 5-C ₈ F ₁₇	96.0-101.0
123	CH ₃	2-Cl, 6-F	3, 5-Cl ₂ , 5-O(CF ₂) ₂ H	
124	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-(CH ₂) ₂ C ₄ F ₉	
125	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 5-OC ₂ F ₅	
126	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 5-OC ₂ F ₅	
127	CH ₃	2-Cl	3-Cl, 4-O(CH ₂) ₂ C ₄ F ₉	
128	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-O(CH ₂) ₂ C ₄ F ₉	
129	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
130	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
131	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-OCH ₂ Si(CH ₃) ₃	
132	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-OCH ₂ Si(CH ₃) ₃	
133	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH=CH ₂ , 4-Cl	
134	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH=CHCH ₃	
135	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH=CHCH ₃	
136	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-CH ₂ CH=CHC ₃ H ₇ , 4-Cl	1.6083
137	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-OCH=CH ₂ , 4-Cl	
138	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OCH ₂ CH=CH ₂	
139	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OCH ₂ CH=CH ₂	
140	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-OCH ₂ CH=CHC ₃ H ₇ , 4-Cl	
141	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-C≡CH	
142	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-C≡CC ₄ H ₉	
143	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-OC≡CH	
144	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Cl, 4-OC≡CC ₄ H ₉	
145	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4-OCH ₂ C≡CH	103.5-105.0
146	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4-OCH ₂ C≡CH	

第1表 (続き)

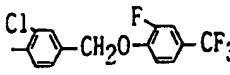
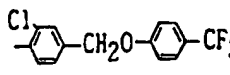
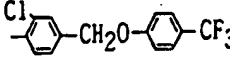
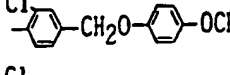
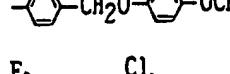
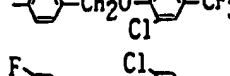
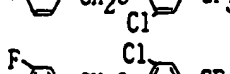
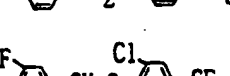
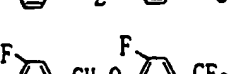
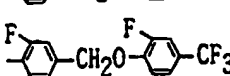
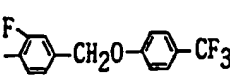
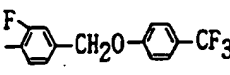
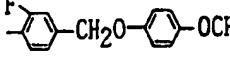
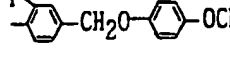

化合物 番 号	R ¹	X _n	Y _m	融点(°C) 測定 屈折率(n_D^{20})
147	CH ₃	2-Cl	2-Cl, 4- 	
148	CH ₃	2-Cl, 6-F	2-Cl, 4- 	
149	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-C ₂ H ₄ - 	
150	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-C ₂ H ₄ - 	
151	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH=CH- 	
152	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH=CH- 	
153	CH ₃	2-Cl	3-Br, 4-CH≡CH- 	
154	CH ₃	2-Cl, 6-F	3-Br, 4-CH≡CH- 	

第 2 表



化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) また 屈折率(n _D ²⁰)
155	CH ₃	2-Cl		117.0-119.0 1.5925
156	CH ₃	2-Cl, 6-F		
157	CH ₃	2-Cl, 6-F		
158	CH ₃	2-Cl, 6-F		
159	CH ₃	2-Cl, 6-F		
160	CH ₃	2-Cl, 6-F		179.0-185.0
161	CH ₃	2-Cl, 6-F		
162	CH ₃	2-Cl, 6-F		
163	CH ₃	2, 6-F ₂		
164	CH ₃	2-Cl, 6-F		
165	CH ₃	2, 6-F ₂		
166	CH ₃	2-Cl, 6-F		
167	CH ₃	2, 6-F ₂		

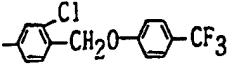
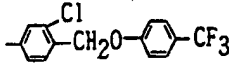
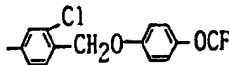
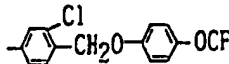

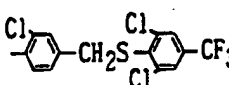
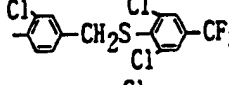
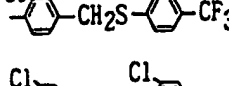
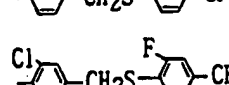
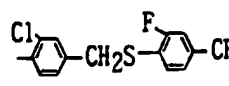
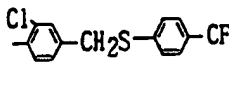
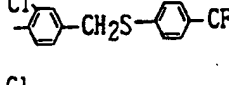
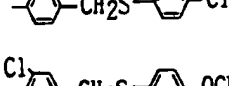
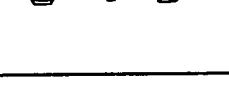

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 粘度 屈折率(n _D ²⁰)
168	CH ₃	2-Cl, 6-F		
169	CH ₃	2, 6-F ₂		
170	CH ₃	2-Cl, 6-F		
171	CH ₃	2, 6-F ₂		
172	CH ₃	2-Cl, 6-F		
173	CH ₃	2, 6-F ₂		
174	CH ₃	2-Cl, 6-F		
175	CH ₃	2, 6-F ₂		
176	CH ₃	2-Cl, 6-F		
177	CH ₃	2, 6-F ₂		
178	CH ₃	2-Cl, 6-F		
179	CH ₃	2, 6-F ₂		
180	CH ₃	2-Cl, 6-F		
181	CH ₃	2, 6-F ₂		
182	CH ₃	2-Cl, 6-F		

第2表 (続々)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
183	CH ₃	2,6-F ₂		
184	CH ₃	2-Cl, 6-F		
185	CH ₃	2,6-F ₂		
186	CH ₃	2-Cl, 6-F		
187	CH ₃	2,6-F ₂		
188	CH ₃	2-Cl, 6-F		
189	CH ₃	2,6-F ₂		
190	CH ₃	2-Cl, 6-F		
191	CH ₃	2-Cl		
192	CH ₃	2-Cl, 6-F		
193	CH ₃	2,6-F ₂		
194	CH ₃	2-Cl, 6-F		
195	CH ₃	2,6-F ₂		
196	CH ₃	2-Cl, 6-F		113.0-114.0
197	CH ₃	2-Cl, 6-F		1.6010

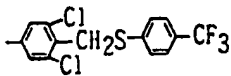
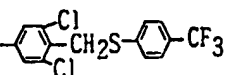
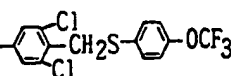
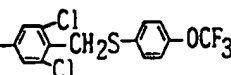
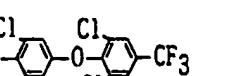
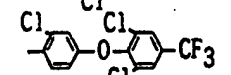
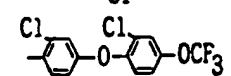
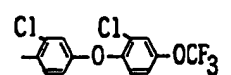
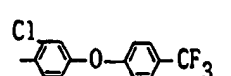
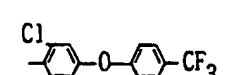
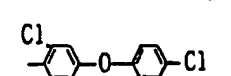
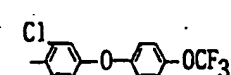
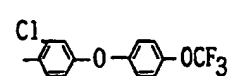
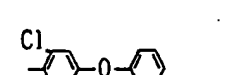
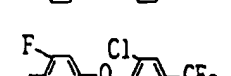
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
198	CH ₃	2,6-F ₂		1.5961
199	CH ₃	2-Cl, 6-F		
200	CH ₃	2,6-F ₂		
201	CH ₃	2-Cl, 6-F		
202	CH ₃	2-Cl, 6-F		1.5701
203	CH ₃	2,6-F ₂		
204	CH ₃	2-Cl, 6-F		
205	CH ₃	2,6-F ₂		
206	CH ₃	2-Cl, 6-F		
207	CH ₃	2,6-F ₂		
208	CH ₃	2-Cl, 6-F		
209	CH ₃	2,6-F ₂		
210	CH ₃	2-Cl, 6-F		
211	CH ₃	2-Cl, 6-F		
212	CH ₃	2,6-F ₂		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
213	CH ₃	2-Cl, 6-F		
214	CH ₃	2, 6-F ₂		
215	CH ₃	2-Cl, 6-F		
216	CH ₃	2, 6-F ₂		
217	CH ₃	2-Cl, 6-F		
218	CH ₃	2, 6-F ₂		
219	CH ₃	2-Cl, 6-F		
220	CH ₃	2, 6-F ₂		
221	CH ₃	2-Cl, 6-F		
222	CH ₃	2, 6-F ₂		
223	CH ₃	2-Cl, 6-F		
224	CH ₃	2, 6-F ₂		
225	CH ₃	2-Cl, 6-F		
226	CH ₃	2, 6-F ₂		
227	CH ₃	2-Cl, 6-F		

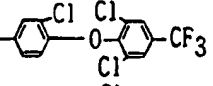
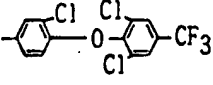
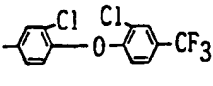
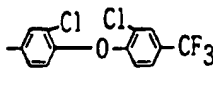
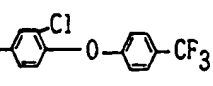
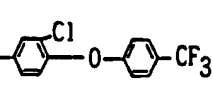
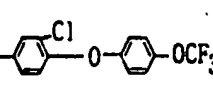
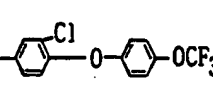
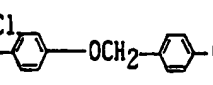
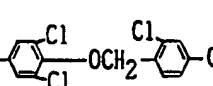
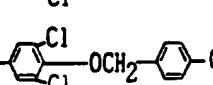
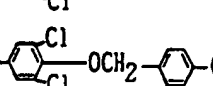
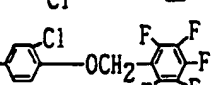
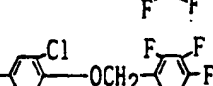
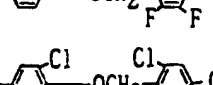
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
228	CH ₃	2, 6-F ₂		135. 0-140. 0
229	CH ₃	2-Cl, 6-F		
230	CH ₃	2, 6-F ₂		
231	CH ₃	2-Cl, 6-F		
232	CH ₃	2, 6-F ₂		
233	CH ₃	2-Cl, 6-F		
234	CH ₃	2, 6-F ₂		
235	CH ₃	2-Cl, 6-F		
236	CH ₃	2, 6-F ₂		
237	CH ₃	2-Cl, 6-F		
238	CH ₃	2-Cl, 6-F		
239	CH ₃	2, 6-F ₂		
240	CH ₃	2-Cl, 6-F		
241	CH ₃	2-Cl, 6-F		
242	CH ₃	2, 6-F ₂		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
243	CH ₃	2-Cl, 6-F		
244	CH ₃	2,6-F ₂		
245	CH ₃	2-Cl, 6-F		
246	CH ₃	2,6-F ₂		
247	CH ₃	2-Cl, 6-F		
248	CH ₃	2,6-F ₂		
249	CH ₃	2-Cl, 6-F		
250	CH ₃	2,6-F ₂		
251	CH ₃	2-Cl, 6-F		
252	CH ₃	2,6-F ₂		
253	CH ₃	2-Cl, 6-F		
254	CH ₃	2,6-F ₂		
255	CH ₃	2-Cl, 6-F		
256	CH ₃	2,6-F ₂		
257	CH ₃	2-Cl, 6-F		

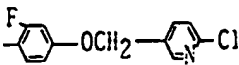
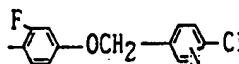
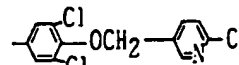
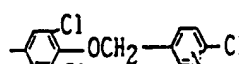
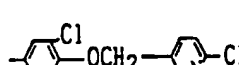
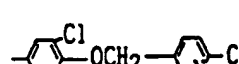
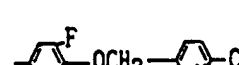

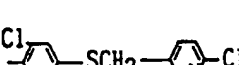
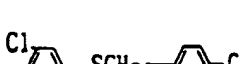



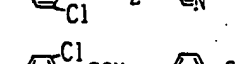

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
258	CH ₃	2,6-F ₂		67.0-72.0
259	CH ₃	2-Cl,6-F		
260	CH ₃	2,6-F ₂		
261	CH ₃	2-Cl,6-F		
262	CH ₃	2,6-F ₂		
263	CH ₃	2-Cl,6-F		
264	CH ₃	2,6-F ₂		101.0-107.0
265	CH ₃	2-Cl,6-F		
266	CH ₃	2-Cl,6-F		
267	CH ₃	2-Cl,6-F		
268	CH ₃	2-Cl,6-F		
269	CH ₃	2-Cl,6-F		
270	CH ₃	2-Cl		74.0-77.0
271	CH ₃	2-Cl,6-F		
272	CH ₃	2-Cl,6-F		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 屈折率(n _D ²⁰)
273	CH ₃	2-Cl, 6-F		156.0-159.0
274	CH ₃	2-Cl, 6-F		109.0-111.0
275	CH ₃	2-Cl, 6-F		43.0-47.0
276	CH ₃	2,6-F ₂		171.0-177.0
277	CH ₃	2-Cl, 6-F		1.5680
278	CH ₃	2,6-F ₂		132.0-136.0
279	CH ₃	2-Cl, 6-F		
280	CH ₃	2-Cl		
281	CH ₃	2-Cl, 6-F		
282	CH ₃	2-Cl		
283	CH ₃	2-Cl, 6-F		
284	CH ₃	2-Cl		
285	CH ₃	2-Cl, 6-F		
286	CH ₃	2,6-F ₂		
287	CH ₃	2-Cl, 6-F		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点 (°C) または 屈折率 (n _D ²⁰)
288	CH ₃	2,6-F ₂		
289	CH ₃	2-Cl, 6-F		
290	CH ₃	2,6-F ₂		
291	CH ₃	2-Cl, 6-F		
292	CH ₃	2,6-F ₂		
293	CH ₃	2-Cl, 6-F		
294	CH ₃	2,6-F ₂		
295	CH ₃	2-Cl, 6-F		
296	CH ₃	2-Cl		
297	CH ₃	2-Cl, 6-F		
298	CH ₃	2,6-F ₂		
299	CH ₃	2-Cl, 6-F		
300	CH ₃	2,6-F ₂		
301	CH ₃	2-Cl, 6-F		
302	CH ₃	2,6-F ₂		

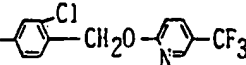
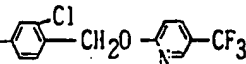
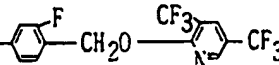
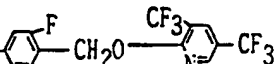
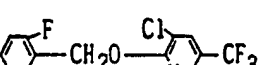
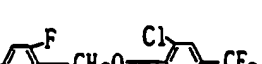
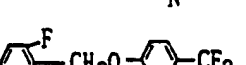
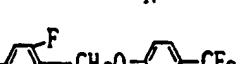


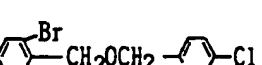

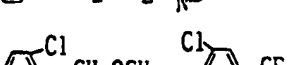
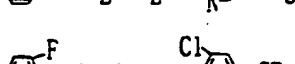
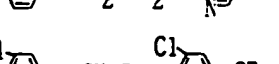
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
303	CH ₃	2-Cl, 6-F		135.0-139.0
304	CH ₃	2,6-F ₂		
305	CH ₃	2-Cl, 6-F		
306	CH ₃	2,6-F ₂		
307	CH ₃	2-Cl, 6-F		
308	CH ₃	2,6-F ₂		
309	CH ₃	2-Cl, 6-F		
310	CH ₃	2,6-F ₂		
311	CH ₃	2-Cl, 6-F		
312	CH ₃	2,6-F ₂		109.0-112.0
313	CH ₃	2-Cl, 6-F		
314	CH ₃	2,6-F ₂		
315	CH ₃	2-Cl, 6-F		
316	CH ₃	2,6-F ₂		
317	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可

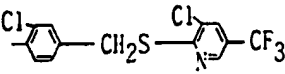
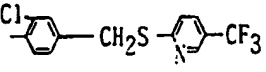
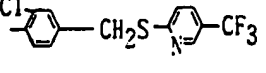
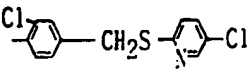
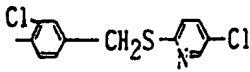
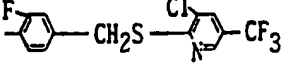
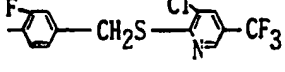
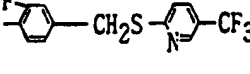
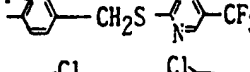
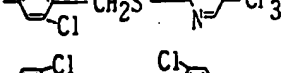
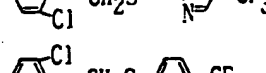
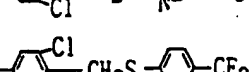
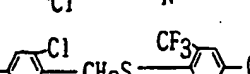
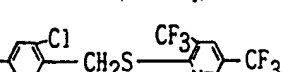

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
318	CH ₃	2,6-F ₂		1.5698
319	CH ₃	2-Cl,6-F		
320	CH ₃	2-Cl,6-F		123.5-126.0
321	CH ₃	2-Cl,6-F		1.5638
322	CH ₃	2-Cl,6-F		137.0-141.0
323	CH ₃	2,6-F ₂		153.0-155.0
324	CH ₃	2-Cl,6-F		
325	CH ₃	2,6-F ₂		47.0-49.0
326	CH ₃	2-Cl,6-F		
327	CH ₃	2-Cl,6-F		153.0-155.0
328	CH ₃	2,6-F ₂		
329	CH ₃	2-Cl,6-F		153.0-155.0
330	CH ₃	2-Cl,6-F		
331	CH ₃	2,6-F ₂		47.0-49.0
332	CH ₃	2-Cl,6-F		

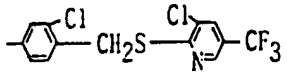
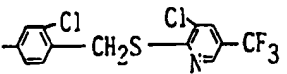
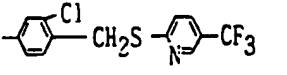
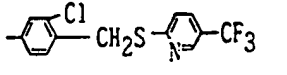
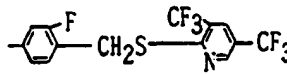
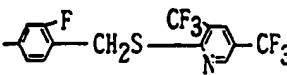
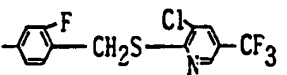
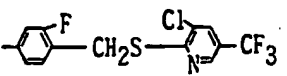
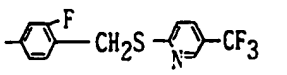
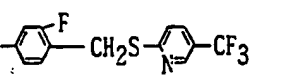
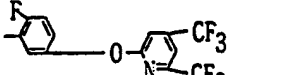
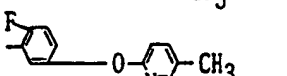
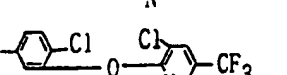
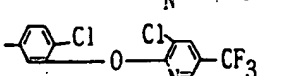
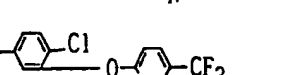
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
333	CH ₃	2, 6-F ₂		1. 5879
334	CH ₃	2-Cl, 6-F		
335	CH ₃	2, 6-F ₂		
336	CH ₃	2-Cl, 6-F		
337	CH ₃	2, 6-F ₂		
338	CH ₃	2-Cl, 6-F		
339	CH ₃	2, 6-F ₂		
340	CH ₃	2-Cl, 6-F		
341	CH ₃	2-Cl		
342	CH ₃	2-Cl, 6-F		
343	CH ₃	2-Cl		88. 0-90. 0
344	CH ₃	2-Cl, 6-F		
345	CH ₃	2-Cl, 6-F		
346	CH ₃	2-Cl, 6-F		
347	CH ₃	2, 6-F ₂		
				109. 5-112. 0

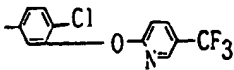
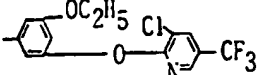
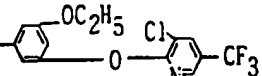
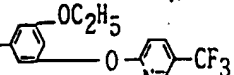
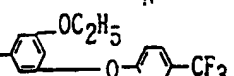
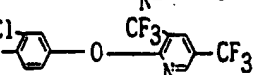
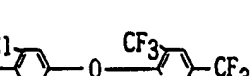
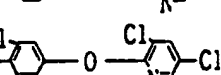
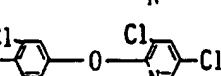
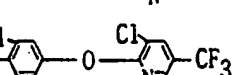
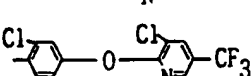
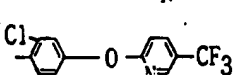
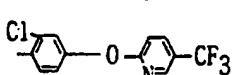
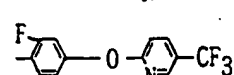
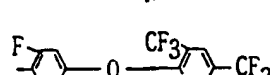
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
348	CH ₃	2-Cl, 6-F		
349	CH ₃	2, 6-F ₂		
350	CH ₃	2-Cl, 6-F		
351	CH ₃	2-Cl		
352	CH ₃	2-Cl, 6-F		
353	CH ₃	2, 6-F ₂		
354	CH ₃	2-Cl, 6-F		
355	CH ₃	2, 6-F ₂		
356	CH ₃	2-Cl, 6-F		
357	CH ₃	2, 6-F ₂		
358	CH ₃	2-Cl, 6-F		
359	CH ₃	2, 6-F ₂		
360	CH ₃	2-Cl, 6-F		
361	CH ₃	2, 6-F ₂		
362	CH ₃	2-Cl, 6-F		

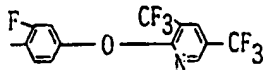
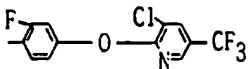
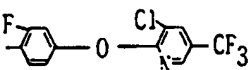
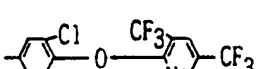
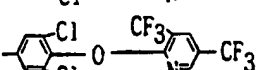
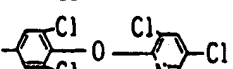
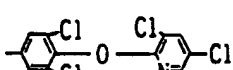
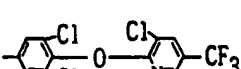
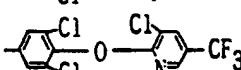
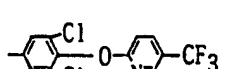
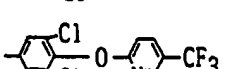
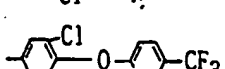
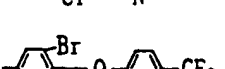
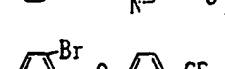
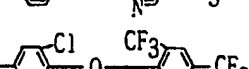
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
363	CH ₃	2,6-F ₂		1.5391 108.0-111.0 58.0-62.0 測定不可
364	CH ₃	2-Cl, 6-F		
365	CH ₃	2,6-F ₂		
366	CH ₃	2-Cl, 6-F		
367	CH ₃	2,6-F ₂		
368	CH ₃	2-Cl, 6-F		
369	CH ₃	2,6-F ₂		
370	CH ₃	2-Cl, 6-F		
371	CH ₃	2,6-F ₂		
372	CH ₃	2-Cl, 6-F		
373	CH ₃	2-Cl, 6-F		
374	CH ₃	2-Cl, 6-F		
375	CH ₃	2,6-F ₂		
376	CH ₃	2-Cl, 6-F		
377	CH ₃	2,6-F ₂		

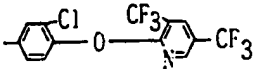
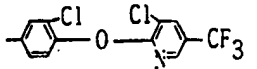
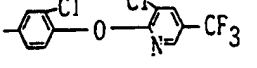
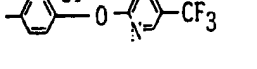
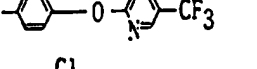

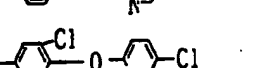
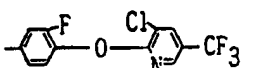
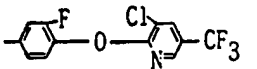
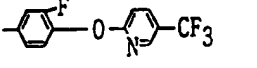
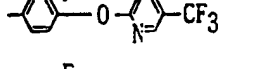
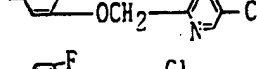
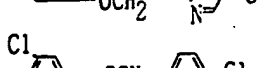
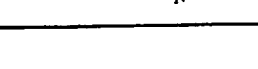

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 比 屈折率(n _D ²⁰)
378	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可
379	CH ₃	2, 6-F ₂		
380	CH ₃	2-Cl, 6-F		
381	CH ₃	2, 6-F ₂		
382	CH ₃	2-Cl, 6-F		
383	CH ₃	2, 6-F ₂		
384	CH ₃	2-Cl, 6-F		
385	CH ₃	2, 6-F ₂		
386	CH ₃	2-Cl, 6-F		
387	CH ₃	2, 6-F ₂		
388	CH ₃	2-Cl, 6-F		104.0-108.0
389	CH ₃	2-Cl		
390	CH ₃	2-Cl, 6-F		
391	CH ₃	2-Cl, 6-F		
392	CH ₃	2, 6-F ₂		110.0-112.0

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
393	CH ₃	2-Cl, 6-F		127.0-132.0
394	CH ₃	2,6-F ₂		
395	CH ₃	2-Cl, 6-F		
396	CH ₃	2,6-F ₂		
397	CH ₃	2-Cl, 6-F		
398	CH ₃	2,6-F ₂		
399	CH ₃	2-Cl, 6-F		129.0-130.0
400	CH ₃	2,6-F ₂		
401	CH ₃	2-Cl, 6-F		
402	CH ₃	2,6-F ₂		測定不可
403	CH ₃	2-Cl		
404	CH ₃	2-Cl, 6-F		
405	CH ₃	2,6-F ₂		140.0-144.0
406	CH ₃	2-Cl, 6-F		
407	CH ₃	2,6-F ₂		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) または 屈折率(n _D ²⁰)
408	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可
409	CH ₃	2,6-F ₂		
410	CH ₃	2-Cl, 6-F		
411	CH ₃	2,3,4,5,6-F ₅		
412	CH ₃	2,6-F ₂		
413	CH ₃	2-Cl, 6-F		116.0-117.0
414	CH ₃	2,6-F ₂		
415	CH ₃	2-Cl, 6-F		
416	CH ₃	2,6-F ₂		
417	CH ₃	2-Cl, 6-F		
418	CH ₃	2,6-F ₂		120.0-123.0
419	CH ₃	2-Cl, 6-F		
420	CH ₃	2-Cl		
421	CH ₃	2-Cl, 6-F		
422	CH ₃	2-Cl		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 比 屈折率(n _D ²⁰)
423	CH ₃	2-Cl, 6-F		
424	CH ₃	2-Cl		
425	CH ₃	2-Cl, 6-F		
426	CH ₃	2-Cl, 6-F		
427	CH ₃	2-Cl, 6-F		
428	CH ₃	2-Cl, 6-F		
429	CH ₃	2-Cl, 6-F		
430	CH ₃	2, 6-F ₂		
431	CH ₃	2-Cl, 6-F		
432	CH ₃	2, 6-F ₂		
433	CH ₃	2-Cl, 6-F		
434	CH ₃	2, 6-F ₂		
435	CH ₃	2-Cl, 6-F		
436	CH ₃	2, 6-F ₂		
437	CH ₃	2-Cl, 6-F		

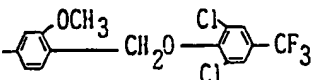
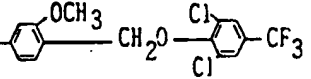
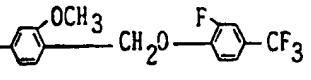
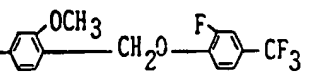
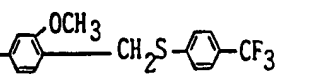
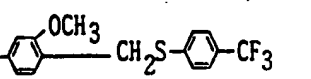
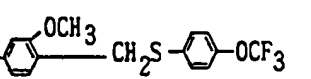
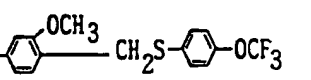
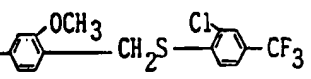
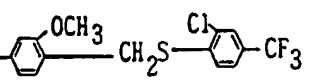
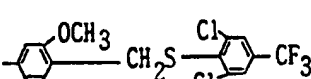
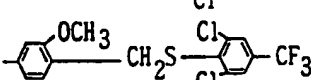
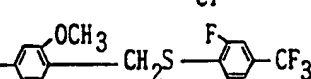
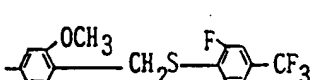

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) または 屈折率(n _D ²⁰)
438	CH ₃	2, 6-F ₂		
439	CH ₃	2-Cl, 6-F		
440	CH ₃	2, 6-F ₂		
441	CH ₃	2-Cl, 6-F		
442	CH ₃	2, 6-F ₂		
443	CH ₃	2-Cl, 6-F		
444	CH ₃	2, 6-F ₂		
445	CH ₃	2-Cl, 6-F		
446	CH ₃	2, 6-F ₂		
447	CH ₃	2-Cl, 6-F		
448	CH ₃	2, 6-F ₂		
449	CH ₃	2-Cl, 6-F		

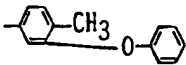
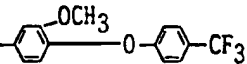
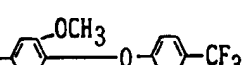
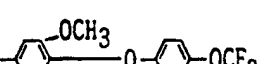
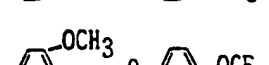
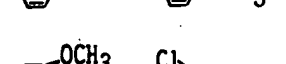
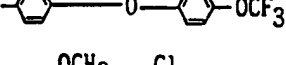
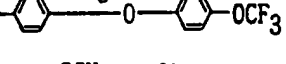
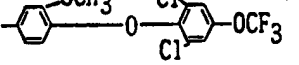
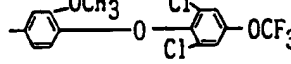
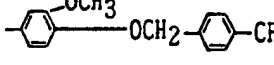
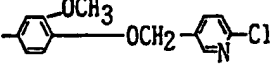
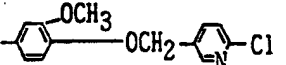
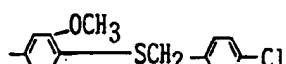
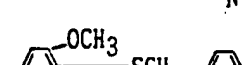
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	熔点(°C) 註出 屈折率(n _D ²⁰)
450	CH ₃	2,6-F ₂		123.0-127.0
451	CH ₃	2-Cl, 6-F		
452	CH ₃	2,6-F ₂		
453	CH ₃	2-Cl, 6-F		1.5020
454	CH ₃	2,6-F ₂		
455	CH ₃	2-Cl, 6-F		
456	CH ₃	2-Cl, 6-F		78.0-83.0
457	CH ₃	2-Cl, 6-F		
458	CH ₃	2-Cl, 6-F		
459	CH ₃	2,6-F ₂		117.0-122.0
460	CH ₃	2-Cl, 6-F		
461	CH ₃	2,6-F ₂		
462	CH ₃	2-Cl, 6-F		
463	CH ₃	2,6-F ₂		
464	CH ₃	2-Cl, 6-F		

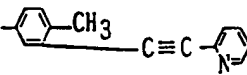
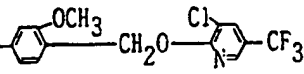
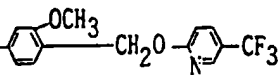
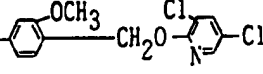
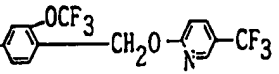
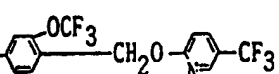
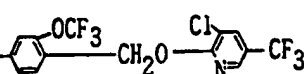
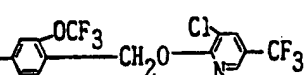
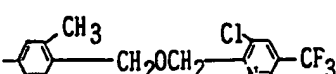
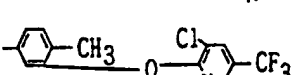
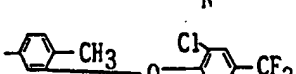
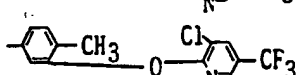
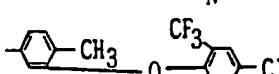
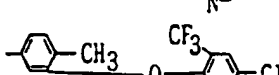
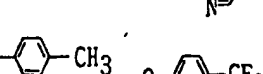
第2表 (続き)

化合物 番号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
465	CH ₃	2,6-F ₂		
466	CH ₃	2-Cl, 6-F		
467	CH ₃	2,6-F ₂		
468	CH ₃	2-Cl, 6-F		
469	CH ₃	2,6-F ₂		
470	CH ₃	2-Cl, 6-F		
471	CH ₃	2,6-F ₂		
472	CH ₃	2-Cl, 6-F		
473	CH ₃	2,6-F ₂		
474	CH ₃	2-Cl, 6-F		
475	CH ₃	2,6-F ₂		
476	CH ₃	2-Cl, 6-F		
477	CH ₃	2,6-F ₂		
478	CH ₃	2-Cl, 6-F		
479	CH ₃	2-Cl		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X _n	R ⁴	融点(°C) ±0.5 屈折率(n _D ²⁰)
480	CH ₃	2-Cl, 6-F		116.0-119.0
481	CH ₃	2, 6-F ₂		
482	CH ₃	2-Cl, 6-F		
483	CH ₃	2, 6-F ₂		
484	CH ₃	2-Cl, 6-F		
485	CH ₃	2, 6-F ₂		
486	CH ₃	2-Cl, 6-F		
487	CH ₃	2, 6-F ₂		
488	CH ₃	2-Cl, 6-F		
489	CH ₃	2-Cl, 6-F		129.0-131.0
490	CH ₃	2, 6-F ₂		
491	CH ₃	2-Cl, 6-F		
492	CH ₃	2, 6-F ₂		
493	CH ₃	2-Cl, 6-F		
494	CH ₃	2-Cl		

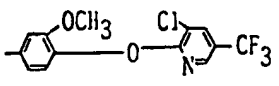
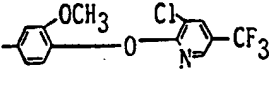
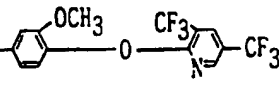
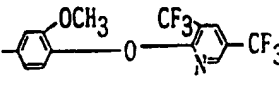
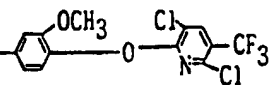
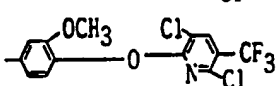
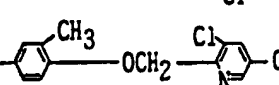
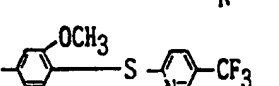
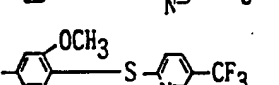
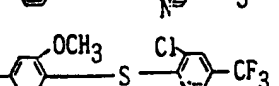
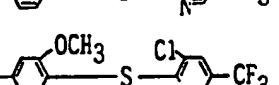
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) また 屈折率(n _D ²⁰)
495	CH ₃	2-Cl, 6-F		97.0 - 102.0
496	CH ₃	2-Cl, 6-F		
497	CH ₃	2-Cl, 6-F		
498	CH ₃	2-Cl, 6-F		
499	CH ₃	2-Cl		129.0 - 134.0
500	CH ₃	2-Cl, 6-F		
501	CH ₃	2-Cl		
502	CH ₃	2-Cl, 6-F		
503	CH ₃	2-Cl, 6-F		142.0 - 144.0
504	CH ₃	2-Cl, 6-F		
505	CH ₃	2,6-F ₂		
506	CH ₃	2-Cl		
507	CH ₃	2-Cl		測定不可
508	CH ₃	2-Cl, 6-F		
509	CH ₃	2-Cl		

第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 計測 屈折率(n _D ²⁰)
510	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可
511	CH ₃	2-Cl, 6-F		1.6087
512	CH ₃	2-Cl		
513	CH ₃	2, 6-F ₂		105.0-109.0
514	CH ₃	2-Cl, 6-F		155.0-157.0
515	CH ₃	2-Cl		
516	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可
517	CH ₃	2, 6-F ₂		測定不可
518	CH ₃	2, 6-F ₂		
519	CH ₃	2-Cl, 6-F		
520	CH ₃	2, 6-F ₂		
521	CH ₃	2-Cl, 6-F		
522	CH ₃	2, 6-F ₂		140.0-143.0
523	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可
524	CH ₃	2-Cl, 6-F		測定不可

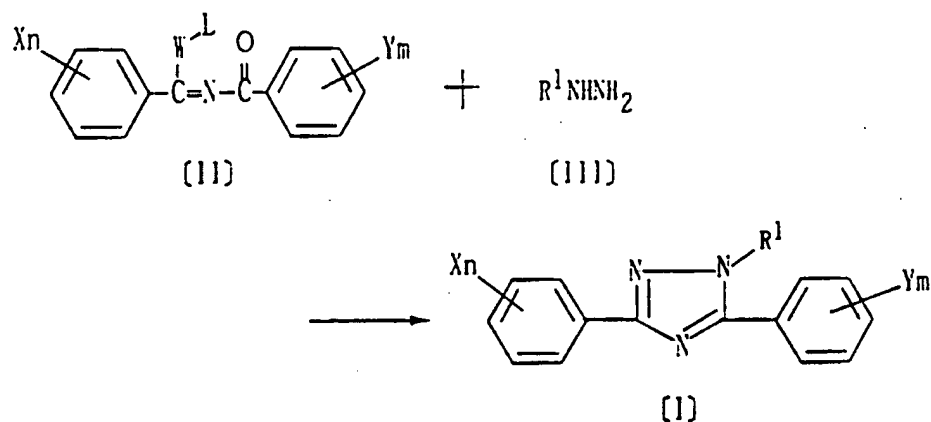
第2表 (続き)

化合物 番 号	R ¹	X n	R ⁴	融点(°C) 測定 屈折率(n _D ²⁰)
525	CH ₃	2,6-F ₂		測定不可
526	CH ₃	2-Cl, 6-F		
527	CH ₃	2,6-F ₂		
528	CH ₃	2-Cl, 6-F		
529	CH ₃	2,6-F ₂		
530	CH ₃	2-Cl, 6-F		102.0-104.0
531	CH ₃	2-Cl, 6-F		
532	CH ₃	2,6-F ₂		
533	CH ₃	2-Cl, 6-F		
534	CH ₃	2,6-F ₂		
535	CH ₃	2-Cl, 6-F		

本発明化合物は下記の方法に従って製造することができる。

製造法 1 - 1

(反応式 1)



(式中、Wは硫黄原子または酸素原子を示し、Lは炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^1 、X、n、Y及びmは前記と同じ意味を示す。)

すなわち、一般式〔I〕で表される本発明化合物は一般式〔II〕で表されるN-アシルイミデート誘導体又はN-アシルチオイミデート誘導体と一般式〔III〕で表されるヒドラジン誘導体を不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

ここで使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類、水及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。また、原料化合物の使用量は、通常、一般式〔II〕で示される化合物1モルに対し、一般式〔III〕で示される化合物が、1.0～5.0倍モルである。

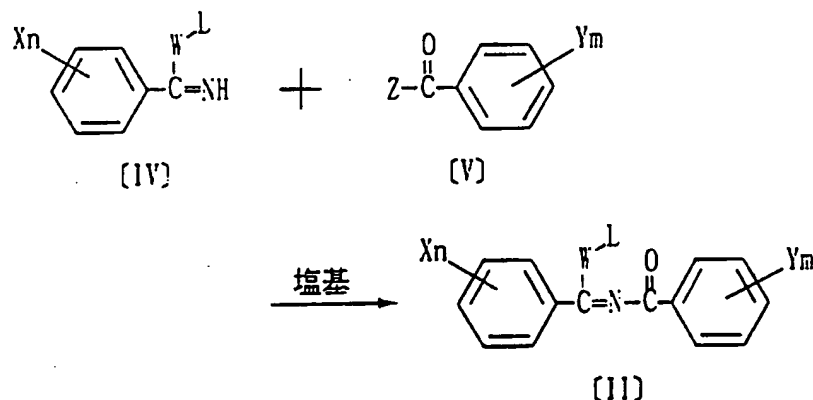
反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが通常1時間～72時間でその目的を達することができる。この反応の具体例は、

例えばシンセシス (Synthesis)、第483頁(1983年)に記載されている。

次に、一般式〔I I〕で示される原料化合物は以下に示す方法で製造することができる。

製造法 1 - 2

(反応式 2)



(式中、Zはハロゲン原子を示し、L、W、X、n、Y及びmは前記と同じ意味を示す。)

すなわち、一般式〔I I〕で表される化合物は、一般式〔I V〕で表される化合物と一般式〔V〕で表される化合物を塩基存在下、不活性溶媒中で反応させて得ることができる。一般式〔I V〕で示される化合物は、酸付加塩、例えば四フッ化ホウ素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等との塩として使用してもよい。

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン等の有機塩基を用いることができる。

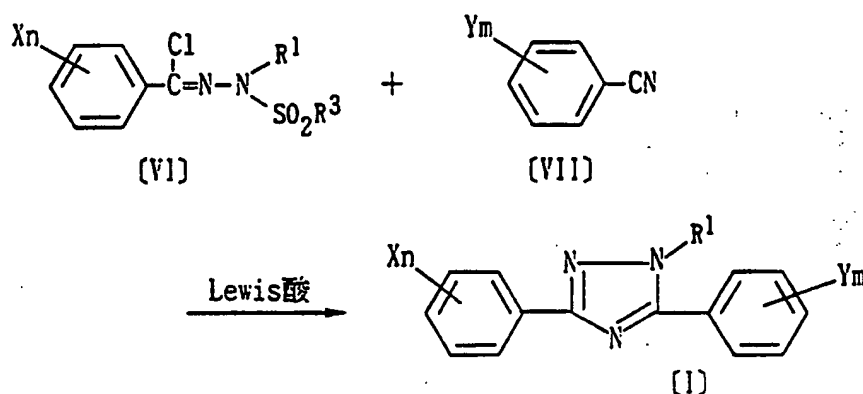
また、使用できる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四

塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用する反応試剤の量は、通常、一般式〔I V〕で示される化合物1モルに対し、一般式〔V〕で示される化合物が0.8～1.3倍モルである。使用される塩基の量は、一般式〔I V〕で示される化合物1モルに対し、1.0～2.0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常1時間～24時間でその目的を達することができる。

製造法2

(反応式3)



(式中、 R^1 、X、n、Y及びmは前記と同じ意味を示し、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基で置換されてもよいフェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

すなわち、一般式〔I〕で表される本発明化合物は、一般式〔VI〕で表されるベンゾヒドラゾノイルクロリド誘導体とルイス(Lewis)酸の存在下、一般式〔VII〕で表されるベンゾニトリル誘導体を不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

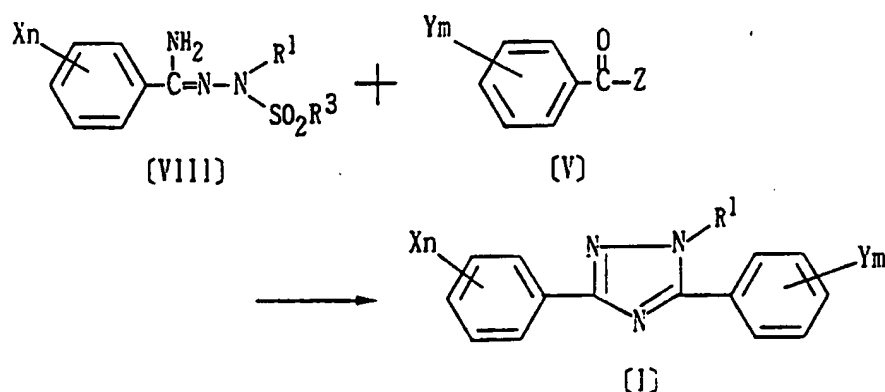
使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、ク

ロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用するルイス酸としては臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、四塩化チタン等を用いることができる。また、原料化合物等の使用量は、通常、一般式〔V I〕で示される化合物1モルに対し、一般式〔V I I〕で示される化合物が1.0～2.0倍モル、ルイス酸が1.0～2.0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが通常30分～5時間でその目的を達することができる。この反応の具体例は、例えばブリティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー・オブ・ジャパン (Bull. Chem. Soc. Jpn) 第56巻、第545頁(1983年)に記載されている。

製造法3-1

(反応式4)



(式中、 R^1 、 R^3 、X、n、Y、m及びZは前記と同じ意味を示す。)

すなわち、一般式〔I〕で表される本発明化合物は、一般式〔V I I I〕で表されるベンズアミドラゾン誘導体と一般式〔V〕で表されるベンゾイルハライド誘導体を無溶媒または不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

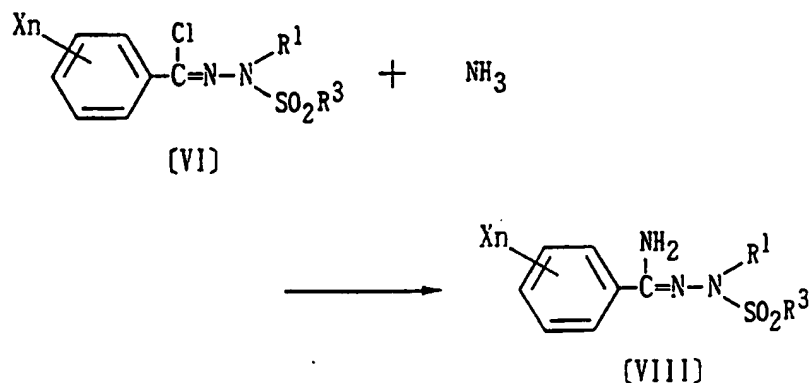
使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

原料化合物の使用量は、通常、一般式〔V I I I〕で示される化合物1モルに対し、一般式〔V〕で示される化合物1. 0～2. 0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが通常30分～5時間でその目的を達することができる。この反応の具体例は例えば、ブリティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー・オブ・ジャパン (B u i l l . C h e m . S o c . J p n .) 第56巻、第545頁(1983年)に記載されている。

また、原料となる一般式〔V I I I〕で示される化合物は次の方法で製造することができる。

製造法3-2

(反応式5)



(式中、 R^1 、 R^3 、X及びnは前記と同じ意味を示す。)

一般式〔V I I I〕で表される化合物は、一般式〔V I〕で表される化合物と

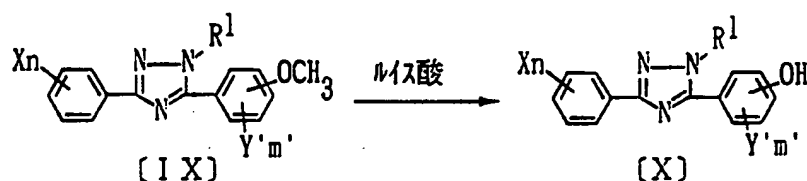
アンモニアガスを不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

原料の使用量は、通常、一般式〔V I〕で示される化合物1モルに対しアンモニアが5. 0～10. 0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが通常1時間～24時間でその目的を達することができる。この反応の具体例は例えば、ブリティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー・オブ・ジャパン (Bull. Chem. Soc. Jpn.) 第56巻、第545頁(1983年)に記載されている。

製造法4-1

(反応式6)



(式中、X、R¹、Y'、n及びm' は前記と同じ意味を示す。)

一般式〔X〕で示される化合物はルイス (L e w i s) 酸の存在下、一般式〔IX〕で示される化合物を、不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

使用するルイス (L e w i s) 酸としては臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ボラン、四塩化チタン等を用いることができる。

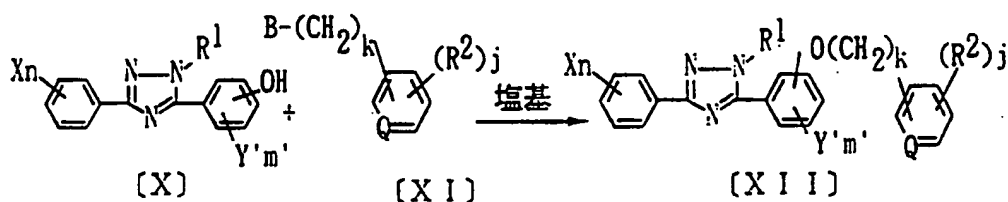
使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジ

グライム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用する反応試剤の量は、通常、一般式〔I X〕で示される化合物1モルに対し、ルイス(Lewis)酸1.0～5.0倍モルである。反応温度は-20℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常1～24時間の間でその目的を達することができる。

製造法 4-2

(反応式 7)



[式中、Bはハロゲン原子、基 R^4-SO_2- または基 R^4-SO_3- (R^4 は炭素数1～4のアルキル基又は置換してもよいフェニル基を示す。)を示し、kは0または1を示し、X、Y'、 R^1 、 R^2 、Q、j、m'及びnは前記と同じ意味を示す。]

一般式〔XII〕で示される本発明化合物は一般式〔X〕で示される化合物と一般式〔XI〕で示される化合物を塩基の存在下、不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を用いることができる。

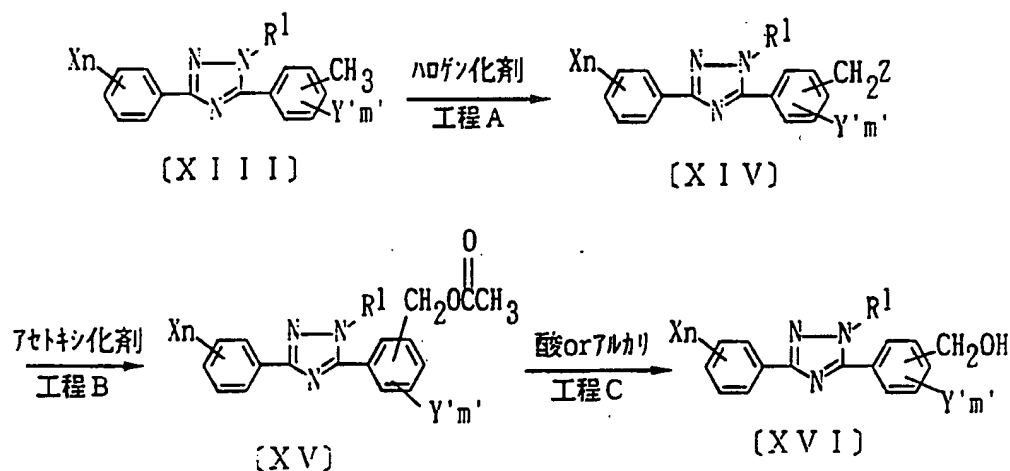
使用できる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン

類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用する反応試剤の量は、通常、一般式〔X〕で示される化合物1モルに対し、一般式〔X I〕で示される化合物が1. 0～2. 0倍モルである。使用される塩基の量は、一般式〔X〕で示される化合物1モルに対し、1. 0～2. 0倍モルである。反応温度は- 2 0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常1～2 4時間でその目的を達することができる。

製造法5-1

(反応式8)



(式中、X、 R^1 、Z、 Y' 、n及び m' は前記と同じ意味を示す。)

一般式〔X I I I〕で示されるトリアゾール誘導体からハロゲン化剤により一

一般式〔X I V〕で示される化合物を得ることができる。これに更にアセトキシ化剤を反応させて、一般式〔X V〕で示される化合物を得ることができる。次にこの一般式〔X V〕で示される化合物を酸又はアルカリと反応させて一般式〔X V I〕で示される化合物を得ることができる。

工程Aで使用するハロゲン化剤としては、例えばN-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、N-ブロモフタルイミド等を用いることができる。

この場合使用できる溶媒としては、例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の芳香族ハロゲン化炭化水素類があげられる。また、この反応ではラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が触媒量必要である。

使用するハロゲン化剤の量は、通常、一般式〔X I I I〕で示される化合物1モルに対し、0.8～1.5倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常30分～12時間でその目的を達することができる。

工程Bで使用するアセトキシ化剤としては、例えば酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等を用いることができる。

この場合使用できる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用するアセトキシ化剤の量は、通常一般式〔X I V〕で示される化合物1モルに対し、1.0～4.0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常1～2.4時間でその目的を達することができる。

工程Cで使用する酸としては、塩酸、硫酸等の鉱酸、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム等のルイス酸等を用いることができる。この時の溶媒としては、例えば酢酸、ギ酸等のカルボン酸類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化水素類、水及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

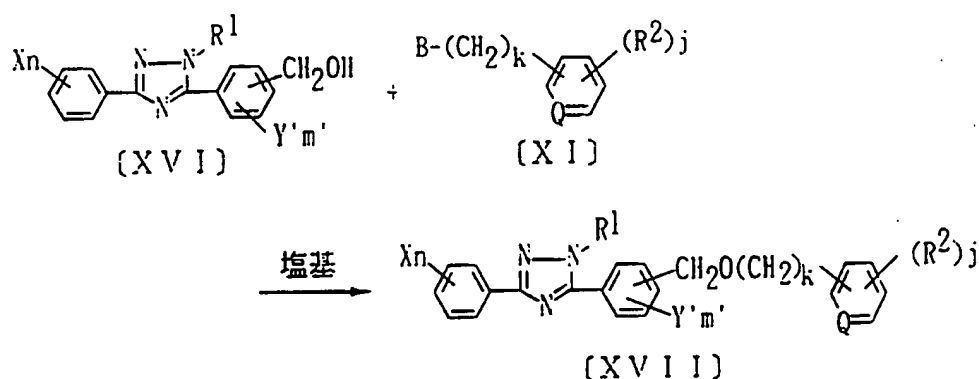
使用する酸の量は通常一般式〔X V〕で示される化合物1モルに対し触媒量～4.0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常30分～24時間でその目的を達することができる。

工程Cで使用するアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の水溶液等を用いることができる。この時の溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、水及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用するアルカリの量は通常一般式〔X V〕で示される化合物1モルに対し0.5～4.0倍モルである。反応温度は0℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常30分～24時間でその目的を達することができる。

製造法5-2

(反応式9)



(式中、 X 、 Y' 、 B 、 Q 、 R^1 、 R^2 、 j 、 k 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

一般式 (XV I I) で示される本発明化合物は、一般式 (XV I) で示される化合物と一般式 (X I) で示される化合物を塩基の存在下、不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を用いることができる。

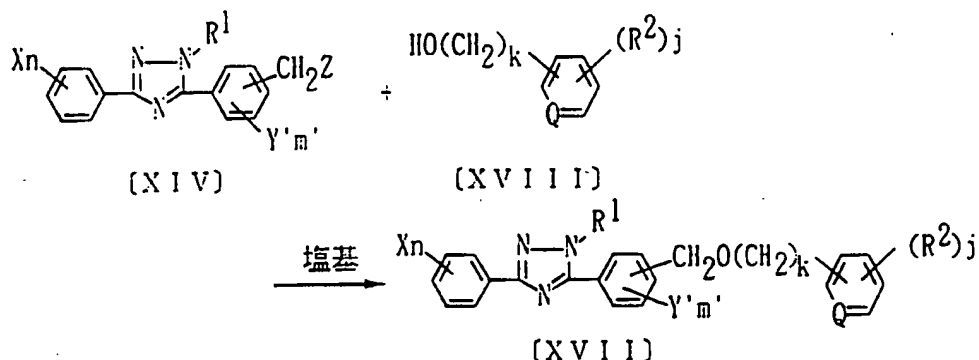
使用できる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用する反応試剤の量は、通常、一般式 (XV I) で示される化合物 1 モルに対し、一般式 (X I) で示される化合物が 1.0 ~ 2.0 倍モルである。使用される塩基の量は、一般式 (XV I) で示される化合物 1 モルに対し、1.0 ~ 2.0 倍モルである。反応温度は -20°C から溶媒の沸点の間である。反応時間

は化合物により異なるが、通常 1 ～ 2 4 時間でその目的を達することができる。

製造法 5 - 3

(反応式 10)



(式中、 X 、 Y' 、 Q 、 R^1 、 R^2 、 Z 、 j 、 k 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

一般式〔XVII〕で示される本発明化合物は、一般式〔XIV〕で示される化合物と一般式〔XVIII〕で示される化合物を塩基の存在下、不活性溶媒中で反応させて得ることができる。

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を用いることができる。

使用できる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

使用する反応試剤の量は、通常、一般式〔XIV〕で示される化合物 1 モルに

対し、一般式〔X V I I〕で示される化合物が1.0～2.0倍モルである。使用される塩基の量は、一般式〔X I V〕で示される化合物1モルに対し、1.0～2.0倍モルである。反応温度は-20℃から溶媒の沸点の間である。反応時間は化合物により異なるが、通常1時間～24時間でその目的を達することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

次に実施例をあげて本発明化合物の製造法、製剤法及び用途を具体的に説明する。

製造例1 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-3-ニトロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール(化合物番号1)の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノイルクロリド(1.72g)、2-クロロ-3-ニトロベンゾニトリル(1.00g)、無水塩化アルミニウム(0.70g)、o-ジクロロベンゼン(20ml)の混合物を油浴温度140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム(100ml)に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物1.12g(融点124.0～125.0℃)を得た。

NMRデータ(60MHz、CDCl₃溶媒、δ値：ppm)

3.83 (3H, s)

7.16～8.10 (7H, m)

製造例2 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-3-ニトロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール(化合物番号2)の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド(1.90g)、2-クロロ-3-ニトロベンゾニトリル(1.19g)、無水塩化アルミニウム(0.70g)、o-ジクロロベンゼン(20ml)の混合物を油浴温度140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム(100ml)に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食

塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物1. 19 g (融点112. 0~114. 0℃)を得た。

NMRデータ (60MHz、CDCl₃溶媒、δ値: ppm)

3. 90 (3H, s)

6. 90~8. 10 (6H, m)

製造例3 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-4-ニトロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号4) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1. 90 g)、2-クロロ-4-ニトロベンゾニトリル (1. 80 g)、無水塩化第二鉄 (1. 60 g)、o-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度140℃で1時間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物2. 20 g (融点144. 0~148. 0℃)を得た。

NMRデータ (60MHz、CDCl₃溶媒、δ値: ppm)

3. 88 (3H, s)

6. 90~8. 46 (6H, m)

製造例4 5-(2-クロロ-4-エチルフェニル)-3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号15) の製造

エチル 2-クロロベンズイミデート (2. 75 g)、トリエチルアミン (1. 60 g) をトルエン (30 ml) に溶解し、攪拌下5℃~15℃の間で2-クロロ-4-エチルベンゾイルクロリド (2. 64 g) を滴下し、室温で1時間攪拌し、さらに3時間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (200 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (1. 00 g) を加え、室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、

無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2.10 g (融点 75.5~77.5℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

1.27	(3H, t)
2.70	(2H, q)
3.83	(3H, s)
7.10~7.60	(6H, m)
7.90~8.10	(1H, m)

製造例 5 5-(2-クロロ-4-エチルフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 16) の製造

エチル 2-クロロ-6-フルオロベンズイミデート (3.02 g)、トリエチルアミン (1.60 g) をトルエン (30 ml) に溶解し、攪拌下 5℃~15℃の間で 2-クロロ-4-エチルベンゾイルクロリド (2.64 g) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、さらに 3 時間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (200 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (2.00 g) を加え、2 時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2.63 g (屈折率 1.5930) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

1.26	(3H, t)
2.69	(2H, q)
3.83	(3H, s)
6.90~7.50	(6H, m)

製造例 6 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-4-プロピルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 18) の製

造

エチル 2-クロロベンズイミデート (2.75 g)、トリエチルアミン (1.80 g) をトルエン (30 ml) に溶解し、攪拌下 5℃～15℃の間で 2-クロロ-4-プロピルベンゾイルクロリド (3.30 g) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、さらに 1 時間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (200 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (0.80 g) を加え、室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2.78 g (融点 70.0～72.0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz, CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

0.95	(3H, t)
1.66	(2H, m)
2.63	(2H, t)
3.83	(3H, s)
6.90～7.10	(1H, m)
7.10～7.50	(6H, m)

製造例 7 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-4-プロピルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 19) の製造

エチル 2-クロロ-6-フルオロベンズイミデート (3.02 g)、トリエチルアミン (1.80 g) をトルエン (30 ml) に溶解し、攪拌下 5℃～15℃の間で 2-クロロ-4-プロピルベンゾイルクロリド (3.30 g) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、さらに 1 時間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (200 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (1.80 g) を加え、4 時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-

酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.41 g (屈折率 1.5868) を得た。

NMR データ (60 MHz、 CDCl_3 溶媒、 δ 値: ppm)

0.95	(3H, t)
1.65	(2H, m)
2.62	(2H, t)
3.83	(3H, s)
6.80~7.50	(6H, m)

製造例 8 5-(4-ブチル-2-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 29) の製造

o-ジクロロベンゼン (10 ml) に N-メチル-N-(フェニルスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.10 g)、4-ブチル-2-クロロベンゾニトリル (0.60 g)、無水塩化アルミニウム (0.50 g) を加え、120℃で1時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム (100 ml) を加え、希塩酸で洗浄した。水洗後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.70 g (屈折率 1.5667) を得た。

NMR データ (60 MHz、 CDCl_3 溶媒、 δ 値: ppm)

0.75~1.12	(3H, m)
1.15~2.00	(4H, m)
2.65	(2H, t)
3.85	(3H, s)
6.83~7.60	(6H, m)

製造例 9 5-(4-t-ブチル-2-エトキシフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 35) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾ

ヒドラゾノイルクロリド (1.60 g)、4-*t*-ブチル-2-エトキシベンゾニトリル (1.00 g)、無水塩化アルミニウム (0.60 g)、*o*-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140°C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.20 g (融点 108.0~111.0°C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

1.35	(9 H, s)
1.36	(3 H, t)
3.87	(3 H, s)
4.10	(2 H, q)
6.83~7.58	(6 H, m)

製造例 10 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-フルオロ-5-ヘキシルフェニル)-1-メチル-1*H*-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 42) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノイルクロリド (2.06 g)、2-フルオロ-5-ヘキシルベンゾニトリル (1.23 g)、無水塩化アルミニウム (0.88 g)、*o*-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140°C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.60 g (屈折率 1.5779) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.87	(3 H, t)
1.00~1.90	(8 H, m)
2.62	(2 H, t)
3.87	(3 H, d)

6. 90 ~ 8. 00 (7 H, m)

製造例 11 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - (2 - フルオロ - 5 - ヘキシルフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 43) の製造

N - メチル - N - (ベンゼンスルホニル) - 2 - クロロ - 6 - フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (2. 17 g)、2 - フルオロ - 5 - ヘキシルベンゾニトリル (1. 23 g)、無水塩化アルミニウム (0. 88 g)、o - ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1. 11 g (屈折率 1. 5608) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

0. 87 (3 H, t)

1. 10 ~ 1. 80 (8 H, m)

2. 61 (2 H, t)

3. 89 (3 H, d)

6. 80 ~ 7. 40 (6 H, m)

製造例 12 3 - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 5 - (2 - フルオロ - 5 - ウンデシルフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 46) の製造

N - メチル - N - (ベンゼンスルホニル) - 2, 6 - ジフルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1. 28 g)、2 - フルオロ - 5 - ウンデシルベンゾニトリル (1. 09 g)、無水塩化アルミニウム (0. 55 g)、o - ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1. 08 g (融点 70. 0 ~ 73. 0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.88	(3H, t)
1.10~1.80	(18H, m)
2.63	(2H, t)
3.93	(3H, d)
6.90~7.60	(6H, m)

製造例 13 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-フルオロ-5-ウンデシルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 47) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.27 g)、2-フルオロ-5-ウンデシルベンゾニトリル (1.09 g)、無水塩化アルミニウム (0.55 g)、o-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサノ-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.85 g (融点 35.0~37.0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.88	(3H, t)
1.10~1.70	(18H, m)
2.66	(2H, t)
3.93	(3H, d)
6.90~7.60	(6H, m)
7.90~8.00	(1H, m)

製造例 14 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-フルオロ-5-ウンデシルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 48) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.34 g)、2-フルオロ-5-ウンデシルベンゾ

ニトリル (1.09 g)、無水塩化アルミニウム (0.55 g)、*o*-ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140°C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.04 g (屈折率 1.5419) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.87	(3H, t)
1.10~1.80	(18H, m)
2.63	(2H, t)
3.94	(3H, d)
6.90~7.60	(6H, m)

製造例 15 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-4-ドデシルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 51) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.50 g)、2-クロロ-4-ドデシルベンゾニトリル (1.20 g)、無水塩化アルミニウム (0.60 g)、*o*-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140°C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.80 g (屈折率 1.5490) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.50~2.03	(23H, m)
2.65	(2H, t)
3.83	(3H, s)
6.82~7.52	(6H, m)

製造例 16 5-(4-ブトキシ-2-クロロフェニル)-3-(2-クロロフ

ニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 64) の製造

エチル 2 - クロロベンズイミデート (2.40 g)、トリエチルアミン (1.20 g) をトルエン (100 ml) に溶解し、攪拌下 10℃以下で 4 - ブトキシ - 2 - クロロベンゾイルクロリド (2.60 g) を滴下した。室温で 2 時間攪拌し、更に加熱還流を 2 時間行った。反応終了後、反応液を食塩水で洗浄後、更に水洗し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られたトルエン層にモノメチルヒドラジン (1.50 g) を加え、室温で 24 時間反応した。反応終了後、希塩酸で洗浄し、更に水洗後有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサノール - 酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.00 g (融点 60.0 ~ 62.0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

0.80 ~ 1.16	(3 H, m)
1.20 ~ 2.10	(4 H, m)
3.84	(3 H, s)
4.02	(2 H, t)
6.76 ~ 7.95	(6 H, m)
7.83 ~ 8.12	(1 H, m)

製造例 17 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - (4 - クロロ - 3 - ペンチルオキシフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 68) の製造

N - メチル - N - (p - トルエンシルホニル) - 2 - クロロ - 6 - フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.10 g)、4 - クロロ - 3 - ペンチルオキシベンゾニトリル (0.70 g)、無水塩化第二鉄 (0.60 g)、o - ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140℃で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサノール - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー

で精製し、目的物 0.50 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

0.72 ~ 2.16 (9H, m)

4.06 (3H, s)

4.10 (2H, t)

6.85 ~ 7.60 (6H, m)

製造例 18 5-(4-クロロ-3-オクチルオキシフェニル)-3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 77) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.50 g)、4-クロロ-3-オクチルオキシベンゾニトリル (1.30 g)、無水塩化第二鉄 (0.80 g)、o-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.80 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

0.65 ~ 2.13 (15H, m)

4.07 (3H, s)

4.13 (2H, t)

6.92 ~ 7.66 (7H, m)

製造例 19 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-4-メトキシエトキシフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 87) の製造

エチル 2-クロロベンズイミデート (4.00 g)、トリエチルアミン (2.60 g) をトルエン (20 ml) に溶解し、攪拌下 5 °C ~ 10 °C の間で 2-クロロ-4-メトキシエトキシベンゾイルクロリド (4.20 g) を滴下し、室温で 1 時間攪拌し、さらに 30 分間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液に

トルエン (20 ml) を加え、希硫酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (2.00 g) を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希硫酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.70 g (屈折率1.5946) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.45 (3H, s)

3.60~3.97 (4H, m)

4.00 (3H, s)

6.83~8.13 (7H, m)

製造例 20 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-5-パーフルオロブチルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号116) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.70 g)、2-クロロ-5-パーフルオロブチルベンゾニトリル (1.75 g)、無水塩化第二鉄 (0.73 g)、o-ジクロロベンゼン 10 ml の混合物を油浴温度 130°C で2時間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.68 g (屈折率1.5110) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.87 (3H, s)

6.80~7.97 (6H, m)

製造例 21 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-5-パーフルオロヘキシルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号119) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノ

イルクロリド (0.51 g)、2-クロロ-5-パーフルオロヘキシルベンゾニトリル (0.70 g)、無水塩化アルミニウム (0.20 g)、o-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140°C で 1 時間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.15 g (融点 70.0~76.0°C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.85 (3H, s)

7.13~8.06 (7H, m)

製造例 22 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-5-パーフルオロヘキシルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 120) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0.73 g)、2-クロロ-5-パーフルオロヘキシルベンゾニトリル (1.00 g)、無水塩化第二鉄 (0.36 g)、o-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140°C で 1 時間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.15 g (融点 78.0~82.0°C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.86 (3H, s)

6.86~7.86 (6H, m)

製造例 23 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-4-アリルオキシフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 138) の製造

エチル 2-クロロベンズイミデート (2.60 g)、トリエチルアミン (1.10 g) をトルエン (20 ml) に溶解し、攪拌下 5°C~10°C の間で 2

ークロロ-4-アリルオキシベンゾイルクロリド (2.20 g) を滴下し、室温で1時間攪拌し、さらに30分間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (20 ml) を加え、希硫酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (2.00 g) を加え、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希硫酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.60 g (屈折率1.6083) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.85	(3 H, s)
4.50~4.80	(2 H, m)
5.25~5.62	(2 H, m)
5.77~6.40	(1 H, m)
6.82~8.16	(7 H, m)

製造例 24 3-(2-クロロフェニル)-5-(2-クロロ-4-プロパルギルオキシフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号145) の製造

エチル 2-クロロベンズイミデート (3.00 g)、トリエチルアミン (1.50 g) をトルエン (20 ml) に溶解し、攪拌下5℃~10℃の間で2-クロロ-4-プロパルギルオキシベンゾイルクロリド (2.30 g) を滴下し、室温で1時間攪拌し、さらに30分間加熱還流した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (20 ml) を加え、希硫酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (2.00 g) を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希硫酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.60 g (融点103.0~105.0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

2.47~2.71	(1 H, m)
-----------	----------

3. 83 (3 H, s)

4. 75 (2 H, d)

6. 83 ~ 8. 20 (7 H, m)

製造例 25 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[4-フルオロ-3-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 157) の製造

N-メチル-N-(メタンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1. 50 g)、4-フルオロ-3-(4-トリフルオロメトキシフェニル)ベンゾニトリル (1. 43 g)、無水塩化第二鉄 (0. 90 g)、o-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、酢酸エチル (200 ml) に溶解し、水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.

90 g (融点 117. 0 ~ 119. 0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

4. 10 (3 H, s)

6. 80 ~ 7. 90 (10 H, m)

製造例 26 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[2-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 158) の製造

N-メチル-N-(メタンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1. 50 g)、4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)ベンゾニトリル (1. 56 g)、無水塩化第二鉄 (0. 90 g)、クロロベンゼン (20 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 1 時間攪拌した。冷却後、クロロホルム (300 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1. 80 g (屈折率 1. 5925) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

3. 90 (3 H, s)

6. 90~7. 70 (10 H, m)

製造例 27 5-〔3-クロロ-4-(3, 4-ジクロロベンジル)フェニル]-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号161)の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド(1. 00 g)、3-クロロ-4-(3, 4-ジクロロベンジル)ベンゾニトリル(0. 93 g)、無水塩化第二鉄(0. 50 g)、o-ジクロロベンゼン(5 ml)の混合物を油浴温度140℃で1時間攪拌した。冷却後、クロロホルム(300 ml)に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0. 64 g(融点179. 0~185. 0℃)を得た。

NMRデータ(60MHz、CDCl₃溶媒、δ値: ppm)

4. 03 (3 H, s)

4. 23 (2 H, s)

6. 67~7. 86 (9 H, m)

製造例 28 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-〔3-クロロ-4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号196)の製造

30 mlのN, N-ジメチルホルムアミドに2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノール(0. 29 g)および炭酸カリウム(0. 25 g)を加え攪拌下、室温で5-(4-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(0. 60 g)を加え120℃で1時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込みトルエンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0. 61 g(融点113. 0~114. 0℃)を得た。

NMRデータ (60 MHz, CDCl₃ 溶媒, δ 値: ppm)

4. 10 (3H, s)

5. 30 (2H, s)

6. 87~8. 10 (9H, m)

製造例 29 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェノキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 197) の製造

100 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに 5-(3-クロロ-4-クロロメチルフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (1. 60 g) および炭酸カリウム (0. 60 g) を加え攪拌下、室温で 2-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェノール (0. 80 g) を加え 70℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1. 62 g (屈折率 1. 6010) を得た。

NMRデータ (60 MHz, CDCl₃ 溶媒, δ 値: ppm)

4. 10 (3H, s)

5. 31 (2H, s)

6. 75~8. 00 (9H, m)

製造例 30 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメチルフェノキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 199) の製造

30 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに 4-トリフルオロメチルフェノール (0. 77 g) および炭酸カリウム (0. 72 g) を加え攪拌下、室温で 5-(4-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (1. 60 g) を加え 120℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込みトルエンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目

的物 1.50 g (屈折率 1.5961) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

4.08 (3H, s)

5.23 (2H, s)

6.87~7.47 (7H, m)

7.65 (2H, s)

7.83 (1H, s)

製造例 3.1 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシフェノキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 201) の製造

30 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに 4-トリフルオロメトキシフェノール (0.33 g) および炭酸カリウム (0.25 g) を加え攪拌下、室温で 5-(4-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (0.70 g) を加え 120℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込みトルエンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.83 g (屈折率 1.5701) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

4.08 (3H, s)

5.19 (2H, s)

6.70~7.40 (7H, m)

7.65 (1H, s)

製造例 3.2 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-4-フェノキシフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 241) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (3.30 g)、2-クロロ-4-フェノキシベンゾニトリル (2.30 g)、無水塩化第二鉄 (1.60 g)、o-ジクロロベン

ゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140°C で 1 時間攪拌した。冷却後、クロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.15 g (融点 135.0~140.0°C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.91 (3H, s)

6.90~8.06 (11H, m)

製造例 33 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 259) の製造

エチル 2-クロロ-6-フルオロベンズイミデート (1.80 g)、トリエチルアミン (1.20 g) をトルエン (50 ml) に溶解し、攪拌下、室温で 3-クロロ-4-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゾイルクロリド (3.70 g) を滴下し、100°C で 3 時間攪拌した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (50 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。反応溶液にモノメチルヒドラジン (0.80 g) を加え、100°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.50 g (融点 67.0~72.0°C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.05 (3H, s)

6.40~7.95 (8H, m)

製造例 34 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルベンジルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 273) の製造

20 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル-1H

-1, 2, 4-トリアゾール (0.70 g) および炭酸カリウム (0.31 g) を加え攪拌下、室温で2-クロロ-4-トリフルオロメチルベンジルクロリド (0.50 g) を加え120℃で5時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.80 g (融点156.0~159.0℃) を得た。
NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.05 (3H, s)

5.30 (2H, s)

6.80~7.95 (9H, m)

製造例 35 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(2-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンジルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号274) の製造

20 ml のN, N-ジメチルホルムアミドに3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (0.90 g) および炭酸カリウム (0.40 g) を加え攪拌下、室温で2-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンジルクロリド (0.50 g) を加え120℃で5時間攪拌した。反応終了後、室温にもどし、反応液を水に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.60 g (融点109.0~111.0℃) を得た。
NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.00 (3H, s)

5.25 (2H, s)

6.80~7.90 (9H, m)

製造例 36 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメチルベンジルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号275) の製造

エチル 2-クロロ-6-フルオロベンズイミデート (2.40 g)、トリエ

テルアミン (1. 20 g) をトルエン (50 ml) に溶解し、攪拌下、室温で 3-クロロ-4-(4-トリフルオロメチルベンジルオキシ) ベンゾイルクロリド (3. 50 g) を滴下し、100℃で3時間攪拌した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (50 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (0. 90 g) を加え、100℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2. 20 g (融点 43. 0~47. 0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

4. 05	(3 H, s)
5. 25	(2 H, s)
6. 90~7. 95	(10 H, m)

製造例 37 5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメチルベンジルオキシ) フェニル]-3-(2, 6-ジフルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 276) の製造

エチル 2, 6-ジフルオロベンズイミデート (2. 20 g)、トリエチルアミン (1. 20 g) をトルエン (50 ml) に溶解し、攪拌下、室温で 3-クロロ-4-(4-トリフルオロメチルベンジルオキシ) ベンゾイルクロリド (3. 50 g) を滴下し、100℃で3時間攪拌した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン (50 ml) を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン (0. 90 g) を加え、100℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2. 00 g (融点 171. 0~177. 0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

4. 00	(3 H, s)
5. 20	(2 H, s)

6. 65~7. 90 (10H, m)

製造例 38 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシベンジルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号277)の製造

エチル 2-クロロ-6-フルオロベンズイミデート(2.40g)、トリエチルアミン(1.20g)をトルエン(50ml)に溶解し、攪拌下、室温で3-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシベンジルオキシ)ベンゾイルクロリド(3.70g)を滴下し、100℃で3時間攪拌した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン(50ml)を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン(0.90g)を加え、100℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物2.50g(屈折率1.5680)を得た。

NMRデータ(60MHz、CDCl₃溶媒、 δ 値: ppm)

4.00 (3H, s)

5.10 (2H, s)

6.85~7.90 (10H, m)

製造例 39 5-[3-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシベンジルオキシ)フェニル]-3-(2,6-ジフルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号278)の製造

エチル 2,6-ジフルオロベンズイミデート(2.20g)、トリエチルアミン(1.20g)をトルエン(50ml)に溶解し、攪拌下、室温で3-クロロ-4-(4-トリフルオロメトキシベンジルオキシ)ベンゾイルクロリド(3.70g)を滴下し、100℃で3時間攪拌した。室温に冷却後、反応溶液にトルエン(50ml)を加え、希塩酸、食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層にモノメチルヒドラジン(0.90g)を加え、100℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を希塩酸、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。濃縮物をヘキサン-酢

酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2.50 g (融点 132.0~136.0°C) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.00	(3H, s)
5.10	(2H, s)
6.70~8.20	(10H, m)

製造例 40 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[2-クロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 317) の製造

3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(2-クロロ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (0.50 g) を 1,2-ジメトキシエタン (20 ml) に溶解し、0°C に冷却した。これに水素化ナトリウム (60%、0.07 g) を加え、15 分間攪拌した。ここに 2,3-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン (0.34 g) の 1,2-ジメトキシエタン (10 ml) 溶液を滴下し、3 時間攪拌した。反応終了後室温に戻した後、反応液を水にあげエーテルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.62 g を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.83	(3H, s)
5.50	(2H, s)
6.83~8.37	(8H, m)

製造例 41 5-[3-クロロ-4-(3,5-ジクロロピリジン-2-イルオキシメチル)フェニル]-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 330) の製造

1,2-ジメトキシエタン (50 ml) に水素化ナトリウム (60%、0.12 g) を加え、-5°C で 1,2-ジメトキシエタン (20 ml) に溶解させた 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-ヒドロキ

シメチルフェニル) - 1 - メチル - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール (1. 00 g) を滴下し 20 分間攪拌した。反応溶液に攪拌下 2, 3, 5 - トリクロロピリジン (0. 60 g) の 1, 2 - ジメトキシエタン (20 ml) 溶液を - 5℃ で 10 分間で滴下した。反応混合物を室温にもどし、水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0. 40 g (融点 153. 0 ~ 155. 0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

4. 06 (3H, s)

5. 48 (2H, s)

6. 75 ~ 7. 30 (3H, m)

7. 50 ~ 8. 00 (5H, m)

製造例 4.2 5 - [3 - クロロ - 4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシメチル) フェニル] - 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 1 - メチル - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 332) の製造

1, 2 - ジメトキシエタン (50 ml) に水素化ナトリウム (60%, 0. 16 g) を加え、- 5℃ で、1, 2 - ジメトキシエタン (20 ml) に溶解させた 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル) - 1 - メチル - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール (1. 20 g) を滴下し攪拌した。反応溶液に、1, 2 - ジメトキシエタン (20 ml) に溶解した 2, 3 - ジクロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン (0. 80 g) を - 5℃ で 10 分間で滴下し、さらに 15 分間攪拌した。反応終了後室温にもどし、反応液を水に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1. 10 g (融点 47. 0 ~ 49. 0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

4. 06 (3H, s)

5. 57 (2 H, s)

6. 84 ~ 7. 50 (3 H, m)

7. 60 ~ 7. 75 (4 H, m)

8. 30 (1 H, s)

製造例 43 5-[3-クロロ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシメチル)フェニル]-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号334)の製造

1, 2-ジメトキシエタン(50 ml)に水素化ナトリウム(60%, 0. 12 g)を加え、-5℃の冷却下、1, 2-ジメトキシエタン(20 ml)に溶解させた3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(1. 00 g)を滴下し15分間攪拌した。反応溶液に、1, 2-ジメトキシエタン(20 ml)に溶解した2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン(0. 60 g)を-5℃で滴下し、15分間攪拌した。反応混合物を室温にもどし、反応液を水に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0. 80 g(屈折率1. 5879)を得た。

NMRデータ(60 MHz、CDCl₃溶媒、δ値: ppm)

4. 06 (3 H, s)

5. 57 (2 H, s)

6. 75 ~ 8. 42 (9 H, m)

製造例 44 5-[4-クロロ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-3-(2, 6-ジフルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール(化合物番号377)の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2, 6-ジフルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド(0. 90 g)、4-クロロ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル(0. 90 g)、無水塩化第二鉄(0. 50 g)、o-ジクロロベンゼン5 mlの混合物を油浴温度140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム(100 ml)に溶解し、希塩酸、希

水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.30gを得た。

NMRデータ (60MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.02 (3H, s)

6.64~7.98 (8H, m)

8.20~8.38 (1H, m)

製造例 4 5 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[4-クロロ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号378) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.00g)、4-クロロ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (0.90g)、無水塩化第二鉄 (0.50g)、o-ジクロロベンゼン 5ml の混合物を油浴温度 140°C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.40g を得た。

NMRデータ (60MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.12 (3H, s)

6.92~8.11 (8H, m)

8.33~8.50 (1H, m)

製造例 4 6 3-(2-クロロフェニル)-5-[2-クロロ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号389) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンゾヒドラゾノイルクロリド (2.05g)、2-クロロ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (1.88g)、無水塩化第二鉄 (1.

0.7 g)、*o*-ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (300 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しヘキサンで洗浄することにより、目的物 1.87 g (融点 104.0 ~ 108.0 °C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.88 (3H, s)

6.90 ~ 8.40 (10H, m)

製造例 47 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[2-クロロ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 390) の製造

N-メチル-N-(*p*-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (2.25 g)、2-クロロ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (1.88 g)、無水塩化第二鉄 (1.07 g)、*o*-ジクロロベンゼン (5 ml) の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (300 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しヘキサンで洗浄することにより、目的物 1.54 g (融点 139.0 ~ 141.0 °C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.90 (3H, s)

6.90 ~ 8.40 (9H, m)

製造例 48 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 401) の製造

N-メチル-N-(*p*-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベ

ンゾヒドラゾノイルクロリド (1.00 g)、3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (1.00 g)、無水塩化第二鉄 (0.50 g)、o-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.60 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.10	(3H, s)
6.73~7.52	(3H, m)
7.80	(2H, s)
7.97~8.10	(1H, m)
8.12~8.26	(1H, m)

製造例 49 5-[3-クロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-3-(2,6-ジフルオロフェニル)-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 409) の製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2,6-ジフルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0.90 g)、3-クロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (0.90 g)、無水塩化第二鉄 (0.50 g)、o-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.70 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.10	(3H, s)
6.72~8.06	(7H, m)

8. 14 ~ 8. 30 (1 H, m)

製造例 50 5 - [3 - クロロ - 4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) フェニル] - 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 410) の製造

N - メチル - N - (p - トルエンシルホニル) - 2 - クロロ - 6 - フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0. 90 g)、3 - クロロ - 4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) ベンゾニトリル (0. 80 g)、無水塩化第二鉄 (0. 40 g)、o - ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0. 60 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値 : ppm)

4. 16 (3 H, s)

6. 92 ~ 8. 16 (7 H, m)

8. 24 ~ 8. 40 (1 H, m)

製造例 51 5 - [3 - クロロ - 4 - (5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) フェニル] - 3 - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 412) の製造

N - メチル - N - (ベンゼンシルホニル) - 2, 6 - ジフルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1. 72 g)、3 - クロロ - 4 - (5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) ベンゾニトリル (1. 50 g)、無水塩化第二鉄 (0. 85 g)、o - ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (200 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しヘキサンで洗浄するこ

とにより、目的物 1. 25 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

3. 11 (3 H, s)

6. 80 ~ 8. 40 (9 H, m)

製造例 5 2 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - [3 - クロロ - 4 - (5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) フェニル] - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 4 1 3) の製造

N, N - ジメチルホルムアミド (50 ml) に、3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (3. 04 g)、2 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン (1. 70 g)、炭酸カリウム (1. 40 g) を加え攪拌下、120 °C で 2 時間加熱した。室温冷却後、水にあげ酢酸エチルで抽出し、水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮して得られた粗結晶をヘキサン - 酢酸エチル混合溶液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 3. 30 g (融点 116. 0 ~ 117. 0 °C) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値 : ppm)

4. 10 (3 H, s)

6. 90 ~ 8. 30 (9 H, m)

製造例 5 3 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - [3 - パーフルオロブチル - 4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシメチル) フェニル] - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 4 5 1) の製造

3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 1 - メチル - 5 - (3 - パーフルオロブチル - 4 - ヒドロキシメチルフェニル) - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (1. 00 g) を 1, 2 - ジメトキシエタン (20 ml) に溶解し、0 °C に冷却した。これに水素化ナトリウム (60 %, 0. 08 g) を加え、30 分間攪拌した。ここに 2, 3 - ジクロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン (0. 44 g) の 1, 2 - ジメトキシエタン (10 ml) 溶液を滴下し、3 時間攪拌した。反応終了後室温に戻した後、反応液を水にあげエーテルで抽出した。有機層

を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.00 g (融点 123.0 ~ 127.0 °C) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.08 (3H, s)

5.73 (2H, s)

6.85 ~ 7.40 (4H, m)

7.75 ~ 8.27 (4H, m)

製造例 54 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-パーフルオロブチル-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシメチル)フェニル]-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 453) の製造

3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-5-(3-パーフルオロブチル-4-ヒドロキシメチルフェニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール (1.00 g) を 1, 2-ジメトキシエタン (20 ml) に溶解し、0 °C に冷却した。これに水素化ナトリウム (60%, 0.08 g) を加え、30 分間攪拌した。ここに 2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン (0.36 g) の 1, 2-ジメトキシエタン (10 ml) 溶液を滴下し、5 時間攪拌した。反応終了後室温に戻した後、反応液を水にあげエーテルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.70 g (屈折率 1.5020) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

4.12 (3H, s)

5.70 (2H, s)

6.80 ~ 8.53 (9H, m)

製造例 55 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-5-[3-メチル-4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号 457) の製造

N-メチル-N-(メタンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.50 g)、3-メチル-4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)ベンゾニトリル (1.42 g)、無水塩化第二鉄 (0.90 g)、クロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (300 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しヘキサンで洗浄することにより、目的物 1.64 g (融点 117.0~122.0℃) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

2.23	(3H, s)
4.10	(3H, s)
6.90~7.70	(10H, m)

製造例 56 3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-5-[4-メチル-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 509) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-ベンゾヒドラゾノイルクロリド (1.1 g)、4-メチル-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (1.00 g)、無水塩化第二鉄 (0.60 g)、o-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140℃ で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.50 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

2.26	(3H, s)
4.07	(3H, s)
6.95~8.16	(9H, m)
8.36~8.52	(1H, m)

製造例 57 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-5-[4-メチル-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1H-1,2,4-トリアゾール(化合物番号510)の製造

N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド(1.10g)、4-メチル-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル(0.90g)、無水塩化第二鉄(0.60g)、o-ジクロロベンゼン5mlの混合物を油浴温度140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム(100ml)に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.60gを得た。

NMRデータ(60MHz、CDCl₃溶媒、 δ 値:ppm)

2.24 (3H, s)

4.12 (3H, s)

6.85~8.07 (8H, m)

8.36~8.52 (1H, m)

製造例 58 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[4-メトキシ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1H-1,2,4-トリアゾール(化合物番号516)の製造

N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド(1.00g)、4-メトキシ-3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル(0.90g)、無水塩化第二鉄(0.50g)、o-ジクロロベンゼン5mlの混合物を油浴温度140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム(100ml)に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.50gを得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3. 8 5 (3 H, s)

4. 1 4 (3 H, s)

6. 9 2 ~ 8. 0 8 (8 H, m)

8. 3 5 ~ 8. 5 2 (1 H, m)

製造例 5 9 3 - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 5 - [4 - メトキシ - 3 - (5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) フェニル] - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 5 1 7) の製造

N - メチル - N - (ベンゼンスルホニル) - 2, 6 - ジフルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0. 7 0 g)、4 - メトキシ - 3 - (5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) ベンゾニトリル (0. 8 0 g)、無水塩化第二鉄 (0. 5 0 g)、*o* - ジクロロベンゼン 5 m l の混合物を油浴温度 1 4 0 °C で 3 0 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (1 0 0 m l) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0. 3 0 g を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3. 8 4 (3 H, s)

4. 1 0 (3 H, s)

6. 7 5 ~ 8. 1 0 (8 H, m)

8. 3 0 ~ 8. 4 7 (1 H, m)

製造例 6 0 3 - (2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル) - 5 - [3 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) - 5 - メトキシフェニル] - 1 - メチル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール (化合物番号 5 2 3) の製造

N - メチル - N - (p - トルエンシルホニル) - 2 - クロロ - 6 - フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0. 9 0 g)、3 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルピリジン - 2 - イルオキシ) - 5 - メトキシベンゾニトリル (0. 8 0 g)、無水塩化第二鉄 (0. 8 0 g)、*o* - ジクロロベンゼン 5 m l の混合

物を油浴温度 140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.60 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

3.92 (3H, s)

4.12 (3H, s)

6.85~7.53 (6H, m)

7.96~8.06 (1H, m)

8.23~8.40 (1H, m)

製造例 6.1 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[3-メトキシ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]-1-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール (化合物番号 524) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (3.75 g)、3-メトキシ-4-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)ベンゾニトリル (3.03 g)、無水塩化第二鉄 (1.70 g)、o-ジクロロベンゼン (10 ml) の混合物を油浴温度 140℃で30分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (300 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しヘキサンで洗浄することにより、目的物 2.80 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

2.97 (3H, s)

3.07 (3H, s)

6.90~8.30 (9H, m)

製造例 6.2 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-[4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)-3-メトキシフェ

ニル] - 1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号526) の製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (0.90 g)、4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)-3-メトキシベンゾニトリル (0.90 g)、無水塩化第二鉄 (0.50 g)、o-ジクロロベンゼン 5 ml の混合物を油浴温度 140 °C で 30 分間攪拌した。冷却後、クロロホルム (100 ml) に溶解し、希塩酸、希水酸化ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.60 g を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.81	(3H, s)
4.13	(3H, s)
6.90~7.60	(6H, m)
7.93~8.06	(1H, m)
8.16~8.30	(1H, m)

製造例 63 5-(2-クロロ-4-ヘキシルフェニル)-3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (化合物番号40) の製造

N-メチル-N-フェニルスルホニル-2-クロロベンズアミドラゾン (3.24 g)、2-クロロ-4-ヘキシルベンゾイルクロリド (3.37 g) の混合物を油浴温度 170~180 °C で 4 時間攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチルを加え、有機層を水洗した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 0.85 g (屈折率 1.5830) を得た。

NMR データ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

0.90	(3H, t)
------	---------

- | | |
|-------------|----------|
| 1. 00~1. 90 | (8 H, m) |
| 2. 67 | (2 H, t) |
| 3. 87 | (3 H, s) |
| 7. 10~7. 60 | (6 H, m) |
| 7. 90~8. 05 | (1 H, m) |

参考例 1 N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンズアミド
ラゾンの製造

N-メチル-N-(ベンゼンスルホニル)-2-クロロベンズヒドラゾノイル
クロリド (17. 2 g) を N, N-ジメチルホルムアミド (100 ml) に溶解
し、アンモニアガスを導入しながら、60~70℃で3時間攪拌した。冷却後、
酢酸エチル 500 ml に溶解し、水洗した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥し
て減圧濃縮し、得られた結晶をヘキサンで洗浄し、目的物 15. 4 g (融点
94. 0~96. 0℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、δ 値: ppm)

- | | |
|-------------|----------|
| 2. 75 | (3 H, s) |
| 5. 80 | (2 H, s) |
| 7. 10~8. 00 | (9 H, m) |

参考例 2 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-
メチルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの製造

N-メチル-N-(p-トルエンスルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベ
ンゾヒドラゾノイルクロリド (7. 50 g)、3-クロロ-4-メチルベンゾニ
トリル (3. 33 g)、無水塩化アルミニウム (3. 00 g)、o-ジクロロベ
ンゼン (20 ml) の混合物を油浴温度 140℃で1時間攪拌した。冷却後、食
塩水で洗浄した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮した。得られた
濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロ
マトグラフィーで精製し、目的物 3. 70 g を得た。

参考例 3 5-(4-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ
-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1, 2, 4-トリアゾールの製造

四塩化炭素 (50 ml) に 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-

(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (3.37 g)、N-ブロモコハク酸イミド (2.14 g)、アゾビスイソブチロニトリル (30 mg) を加え、攪拌下1時間加熱還流した。反応混合物を冷却後不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 2.51 g (融点 124.0~126.0℃) を得た。

参考例 4 5-(4-アセトキシメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの製造

N,N-ジメチルホルムアミド (200 ml) に 5-(4-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (24.3 g)、酢酸カリウム (29.0 g) を加え、130℃で3時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却後、水に注ぎ込み酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。この濃縮物をヘキサン-酢酸エチルを混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 11.8 g を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

2.13 (3H, s)

4.07 (3H, s)

5.24 (2H, s)

6.90~7.85 (6H, m)

参考例 5 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの製造

5-(4-アセトキシメチル-3-クロロフェニル)-3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (11.1 g) をエタノール (50 ml) と水 (20 ml) の混合溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム (2.3 g) を加え、攪拌下1時間加熱還流した。室温に冷却後、反応混合物に酢酸エチルを加え、水洗した。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥し、

減圧濃縮し、粗結晶を得た。この粗結晶をヘキサン-エタノール混合溶媒で洗浄し、目的物 6.7 g (融点 111~113℃) を得た。

NMRデータ (60 MHz、CDCl₃ 溶媒、 δ 値: ppm)

3.50 (1H, t)

4.05 (3H, s)

4.75 (2H, d)

6.95~7.70 (6H, m)

参考例 6 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの製造
o-ジクロロベンゼン (200 ml) に 3-クロロ-4-メトキシベンゾニトリル (40.3 g)、無水塩化第二鉄 (42.2 g) を加え、攪拌下 120℃ に加熱した。この混合物に o-ジクロロベンゼン (300 ml) に溶解した N-メチル-N-(p-トルエンシルホニル)-2-クロロ-6-フルオロベンゾヒドラゾノイルクロリド (62.9 g) を 120℃ で攪拌下 30 分かけて滴下し、さらに 120℃ で 3 時間攪拌した。室温に冷却後、反応混合物を大量の水にあげクロロホルムで抽出した。得られた有機層に 10% NaOH 水溶液 (200 ml) と 25% アンモニア水 (200 ml) を加え 50℃ で 1 時間攪拌した。室温冷却後有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮し、3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの粗生成物 70.5 g を得た。

ベンゼン (300 ml) に 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-5-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾールの粗生成物 (70.5 g)、無水塩化アルミニウム (80.0 g) を加え、攪拌下 3 時間加熱還流した。室温冷却後、反応混合物を氷水にあげトルエンで抽出した。得られた有機層を水洗後、20% NaOH 水溶液で抽出し、水層を氷で冷却しながら濃硫酸を少量ずつ加え酸性にし、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して目的物 64.2 g を得た。

NMRデータ (60 MHz、 CDCl_3 溶媒、 δ 値: ppm)

4. 10 (3 H, s)

7. 00~7. 90 (6 H, m)

10. 85 (1 H, s)

本発明の殺虫、殺ダニ剤は、一般式〔I〕で示されるトリアゾール誘導体を有効成分としてなる。

本発明化合物を殺虫、殺ダニ剤として使用するには本発明化合物それ自体で用いてもよいが、製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤、分散剤または補助剤等を配合して、粉剤、水和剤、乳剤、微粒剤または粒剤等に製剤して使用することもできる。製剤化に際して用いられる担体としては、ジークライト、タルク、ベントナイト、クレー、カオリン、珪藻土、ホワイカーボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫安、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。界面活性剤及び分散剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ジナフチルメタンジスルホン酸金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴム等があげられる。使用に際しては適当な濃度に希釈して散布するかまたは直接施用する。

本発明の殺虫、殺ダニ剤は茎葉散布、土壌施用、育苗箱施用または水面施用等により使用することができる。有効成分の配合割合については必要に応じて適宜選ばれるが、粉剤または粒剤とする場合は0. 05~20% (重量)、好ましくは0. 1%~10% (重量) の範囲から適宜選ぶのがよい。乳剤または水和剤とする場合は0. 5~80% (重量) が適当である。好ましくは1~60% (重量) の範囲から適宜選ぶのがよい。

本発明の殺虫、殺ダニ剤の施用量は使用される化合物の種類、対象害虫、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型などによってかわるが、粉剤及び粒剤のようにそのまま使用する場合は、有効成分として10アール当たり0. 05g

～5 kg、好ましくは0.1 g～1 kgの範囲から適宜選ぶのがよい。また、乳剤及び水和剤とする場合のように液状で使用する場合は、0.1～5,000 ppm、好ましくは1～1,000 ppmの範囲から適宜選ぶのがよい。本発明の殺虫、殺ダニ剤は、他の殺虫剤、殺菌剤、肥料、植物成長調製剤を混合して使用することもできる。

次に、代表的な製剤例をあげて製剤方法を具体的に説明する。化合物、添加剤の種類及び配合比率は、これのみに限定されることなく広い範囲で変更可能である。以下の説明において、%は重量百分率を示す。

製剤例 1 乳剤

化合物(41) 30%、シクロヘキサノン20%、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル1.1%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン35%を均一に溶解して乳剤とした。

製剤例 2 水和剤

化合物(389) 40%、珪藻土15%、クレー15%、ホワイトカーボン25%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム2%及びリグニンスルホン酸ナトリウム3%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

製剤例 3 粉剤

化合物(116) 2%、珪藻土5%及びクレー93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

製剤例 4 粒剤

化合物(41) 5%、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー86%を均一に混合粉碎する。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14～32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

[発明の効果]

本発明のトリアゾール誘導体は、トビイロウンカ、セジロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、ミドリヒメヨコバイ、等のヨコバイ類、ワタアブラムシ、モモアカアブラムシ、ダイコンアブラムシ等のアブラムシ類、

オンシツコナジラミ等のコナジラミ類、クワコナカイガラムシ等のカイガラムシ類及びクモヘリカメムシ等のカメムシ類等の半翅目害虫、コナガ、シロイチモジヨトウ、ハスモンヨトウ等の鱗翅目害虫、イエバエ、アカイエカ等の双翅目害虫、イネミズゾウムシ、アズキゾウムシ、ウリハムシ等の鞘翅目害虫、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ等の直翅目害虫ならびにナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ等のハダニ類の防除に有効である。特にナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ等のハダニ類、ワタアブラムシ、モモアカアブラムシ、ダイコンアブラムシ等のアブラムシ類に対しては、極めて優れた防除効果を示す。

次に本発明化合物の奏する効果について試験例をもって説明する。尚、使用した比較薬剤 a～b は特開昭 56-154464 号公報明細書において化 3 で示される化合物として挙げられているもの、比較薬剤 c～d は RD 278004 号公開技報において示される化合物として挙げられるものを供試化合物と同様に製剤して使用した。

比較薬剤 a : 3, 5-ビス(2-クロロフェニル)-1-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール

比較薬剤 b : 3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-5-(3-メチルフェニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール

比較薬剤 c : 3-(2-クロロフェニル)-1-メチル-5-(3-クロロ-2-メチルフェニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール

比較薬剤 d : 3-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)-1-メチル-5-(2, 4-ジクロロフェニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール

試験例 1 ナミハダニ殺ダニ試験

製剤例 2 に準じて調製した水和剤を 500 ppm の濃度に水で希釈した。その薬液に、予めナミハダニ成虫を接種しておいたダイズ苗を浸漬し、風乾した。処理後のダイズ苗は 25℃ の恒温室に置き、14 日後に生存虫数を調査し、計算式

(1) により防除価を求めた。防除価は第 3 表の基準により評価し、その結果を第 4 表に示した。なお、試験は 2 連制で行った。

計算式 (1)

$$\text{防除価} = \left(1 - \frac{\text{無処理区の処理前成虫数}}{\text{処理区の処理前成虫数}} \times \frac{\text{処理区の調査日成虫数}}{\text{無処理区の調査日成虫数}} \right) \times 100$$

第3表

防 除 価	評 価
90%以上の防除価	A
70%以上90%未満の防除価	B
50%以上70%未満の防除価	C
50%未満の防除価	D

第4表

化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価
1	A	68	B	199	A
2	A	72	B	201	A
5	A	73	B	241	A
6	A	74	A	267	A
15	A	76	A	268	A
16	B	77	A	269	A
18	B	78	A	273	A
19	B	87	A	274	A
24	B	118	A	275	A
28	B	119	A	276	A
29	A	120	A	277	A
34	B	121	B	278	A
40	A	123	A	313	B
41	A	138	A	317	A
44	A	145	A	319	A
47	A	157	A	320	A
48	A	158	A	321	A
50	A	161	A	322	A
65	B	196	A	330	A
66	A	197	A	332	A

第4表 (続き)

化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価
334	A	404	A	508	A
338	A	406	A	509	A
345	B	409	A	510	A
373	A	410	A	511	A
374	A	412	A	516	A
376	A	413	A	517	A
377	A	419	A	522	A
378	A	451	B	523	A
389	A	453	B	524	A
390	B	456	A	526	A
391	A	457	A	531	B
395	A	489	A	比較b	D
400	A	496	A	比較c	D
401	A	497	A	比較d	D
403	A	498	A		

試験例2 コナガ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度に水で希釈した。その薬液にキャベツ葉を浸漬し、風乾後、塩化ビニール製カップに入れた。その中にコナガ幼虫10頭を放ち、蓋をした。その後、25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、計算式(2)により死虫率を求めた。死虫率は第5表の基準により評価し、その結果を第6表に示した。なお、試験は2連制で行った。

計算式(2)

$$\text{死虫率} = \frac{\text{調査日の死虫数}}{\text{処理前幼虫数}} \times 100$$

第5表

死 虫 率	評 価
90%以上の死虫率	A
70%以上90%未満の死虫率	B
50%以上70%未満の死虫率	C
50%未満の死虫率	D

第6表

化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価
51	A	320	A	457	A
78	A	321	A	496	A
116	A	322	A	497	A
118	A	330	A	498	A
157	A	332	A	514	A
158	A	334	A	524	A
161	A	338	A	526	A
196	A	376	A	比較a	D
197	A	391	A	比較c	D
199	A	409	A	比較d	D
276	A	413	A		
317	A	419	A		
319	A	456	A		

試験例3 トビイロウンカ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度に水で希釈した。その薬液にイネ茎葉を浸漬し、風乾後、試験管に静置した。その中にトビイロウンカ幼虫10頭を放ち、脱脂綿で栓をした。その後、25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、計算式(2)により死虫率を求めた。死虫率は第5表の基準により評価し、その結果を第7表に示した。なお、試験は2連制で行った。

第7表

化合物 番 号	評 価
2	A
7 8	B
1 1 6	A
3 1 1	B
3 7 8	B
3 9 5	B
5 1 7	A
5 2 4	A
比較 a	D
比較 b	C
比較 d	D

試験例 4 ワタアブラムシ殺虫試験

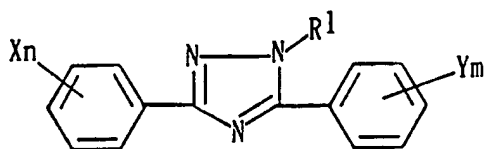
製剤例 2 に準じて調製した水和剤を 1 0 0 p p m の濃度に水で希釈した。その薬液に、予めワタアブラムシ幼虫を接種しておいたキュウリ苗を浸漬し、風乾した。処理後のキュウリ苗は 2 5 ℃ の恒温室に置き、3 日後に死虫数を調査し、計算式 (2) により死虫率を求めた。死虫率は第 5 表の基準により評価し、その結果を第 8 表に示した。なお、試験は 2 連制で行った。

第 8 表

化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価	化合物 番 号	評 価
1	B	74	A	374	A
2	A	76	A	376	A
4	A	77	A	377	A
8	B	78	A	378	A
15	A	87	A	389	A
16	A	118	A	390	A
18	A	121	A	391	A
19	A	123	A	395	A
24	A	138	A	404	B
28	A	145	A	412	A
29	A	157	A	413	A
36	A	158	A	419	A
37	A	161	A	456	A
38	A	201	A	457	A
40	A	267	A	480	A
41	A	274	B	496	A
42	A	277	A	497	A
43	A	313	A	509	A
44	A	317	A	510	A
51	A	319	A	511	A
63	B	320	A	513	A
64	A	321	A	516	A
65	A	322	A	517	A
66	A	332	A	524	A
68	A	334	A	526	A
72	A	338	A	531	A

請求の範囲

1. 一般式



{式中、 R^1 はアルキル基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基またはトリフルオロメチル基を示し、nは1～5の整数を示し、nが2以上の時、Xは任意に同種または異種の組み合わせでもよい。Yはハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオアルキル基、アルキルスルフィニルアルキル基、アルキルスルホニルアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、シクロアルキルアルケニル基、シクロアルキルアルキニル基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、トリアルキルシリルアルキル基、トリアルキルシリルアルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基または式



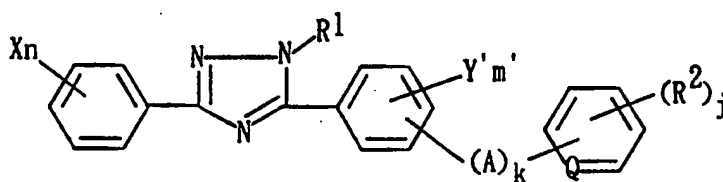
(式中、Aは酸素原子、硫黄原子、低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ基、オキシ低級アルキレン基、低級アルキレンオキシ低級アルキレン基、低級アルキレンチオ基、チオ低級アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基を示し、kは0または1を示し、Qはメチン基または窒素原子を示す。 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基またはトリフルオロメトキシ基を示し、jは1～5の整数を示し、jが2以上の時 R^2 は任意に同種または異種の組み合わせでもよい。)で表される基を示し、mは2～5の整数を示し、任意に同種または異種の組み合わせでもよい。)にて表されるトリアルゾール誘導体。

2. 請求項1において、 R^1 はアルキル基を示し、 X は水素原子またはハロゲン原子を示し、 n は1～5の整数を示し、 n が2以上の時、 X は任意に同種または異種の組み合わせでもよく、 Y はハロゲン原子、ニトロ基、 $C_2 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{15}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_8$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_8$ ハロアルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_4$ アルキニルオキシ基または式



(式中、 A は酸素原子、 $C_1 \sim C_2$ アルキレン基、 $C_1 \sim C_2$ アルキレンオキシ基、 $C_1 \sim C_2$ オキシアリレン基を示し、 k は0または1を示し、 Q はメチン基または窒素原子を示す。 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基を示し、 j は1～5の整数を示し、 j が2以上の時 R^2 は任意に同種または異種の組み合わせでもよい。)で表される基を示し、 m は2～5の整数を示し、任意に同種または異種の組み合わせでもよい(但し、ハロゲン原子の場合はハロゲン原子どうしのみの組み合わせはない。)トリアゾール誘導体。

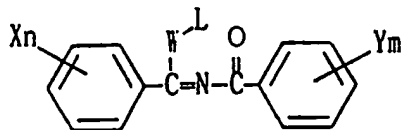
3. 請求項1において、一般式



(式中、 R^1 はアルキル基を示し、 X は水素原子またはハロゲン原子を示し、 n は1～5の整数を示し、 n が2以上の時、 X は任意に同種または異種の組み合わせでもよい。 Y' はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルコキシ基を示し、 A は酸素原子、 $C_1 \sim C_2$ アルキレン基、 $C_1 \sim C_2$ アルキレンオキシ基、 $C_1 \sim C_2$ オキシアリレン基を示し、 k は0または1を示し、 Q はメチン基または窒素原子を示す。 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリ

フルオロメトキシ基を示し、 j は1～5の整数を示し、 j が2以上の時 R^2 は任意に同種または異種の組み合わせでもよく、 m' は1～4の整数を示し、任意に同種または異種の組み合わせでもよい。) にて表されるトリアゾール誘導体。

4. 一般式〔I I〕



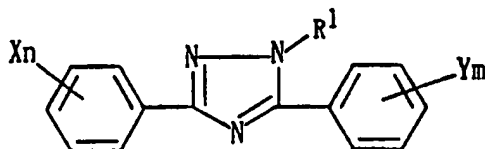
(式中、Wは硫黄原子または酸素原子を示し、Lは炭素数1～4のアルキル基を示し、X、Y、m及びnは前記と同じ意味を示す。)

で表されるN-アシルイミデート誘導体またはN-アシルチオイミデート誘導体と一般式〔I I I〕



(式中、 R^1 は前記と同じ意味を示す。)

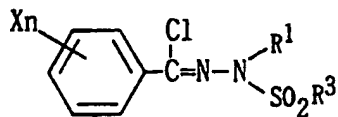
で表されるヒドラジン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式〔I〕



(式中、 R^1 、X、Y、m及びnは前記と同じ意味を示す。)

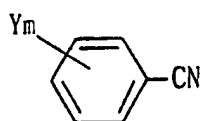
で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

5. 一般式〔V I〕



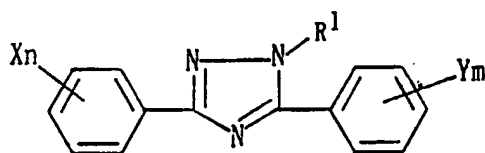
(式中、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基で置換されてもよいフェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^1 、X及びnは前記と同じ意味を示す。)

で表されるベンゾヒドラゾノイルクロリド誘導体と一般式〔V I I〕



(式中、Y及びmは前記と同じ意味を示す。)

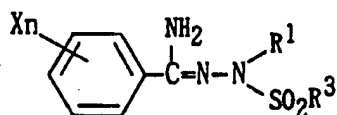
で表されるベンズニトリル誘導体とを反応させることを特徴とする一般式〔I〕



(式中、R¹、X、Y、m及びnは前記と同じ意味を示す。)

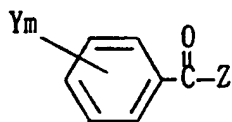
で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

6. 一般式〔VII〕



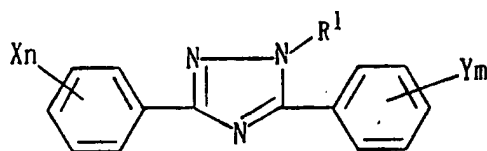
(式中、R¹、R³、X及びnは前記と同じ意味を示す。)

で表されるベンズアミドラゾン誘導体と一般式〔V〕



(式中、Zはハロゲン原子を示し、Y及びmは前記と同じ意味を示す。)

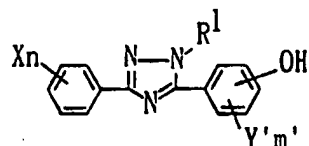
で表されるベンゾイルハライド誘導体とを反応させることを特徴とする一般式〔I〕



(式中、 R^1 、X、Y、m及びnは前記と同じ意味を示す。)

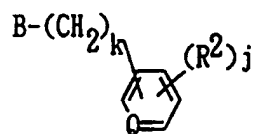
で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

7. 一般式〔X〕



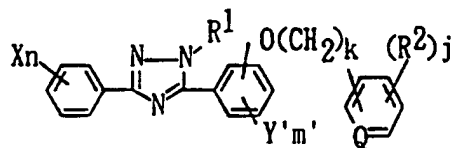
(式中、 R^1 、X、Y'、m'及びnは前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物と、一般式〔XI〕



〔式中、Bはハロゲン原子、基 R^4-SO_2- または基 R^4-SO_3- (R^4 は炭素数1～4のアルキル基又は置換してもよいフェニル基を示す。))を示し、 R^2 、Q、j及びkは前記と同じ意味を示す。〕

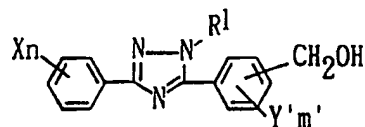
で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式〔XII〕



(式中、 R^1 、 R^2 、X、Y'、Q、j、k、m'及びnは前記と同じ意味を示す。)

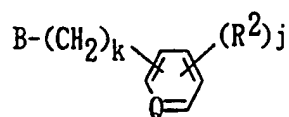
で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

8. 一般式〔XVI〕



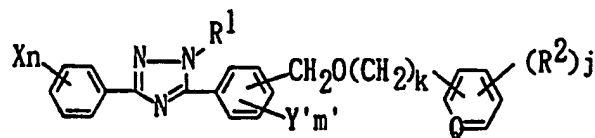
(式中、 R^1 、 X 、 Y' 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物と一般式〔XI〕



(式中、 B 、 R^2 、 Q 、 j 及び k は前記と同じ意味を示す。)

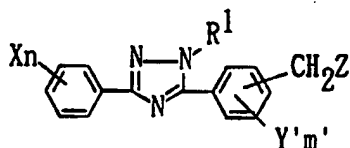
で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式〔XVII〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y' 、 Q 、 j 、 k 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

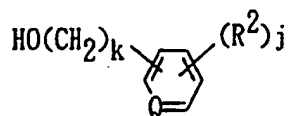
で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

9. 一般式〔XIV〕



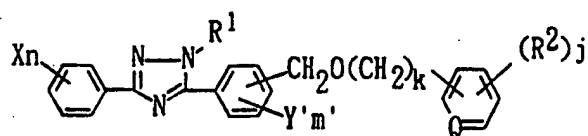
(式中、 R^1 、 X 、 Y' 、 Z 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物と一般式〔XVIII〕



(式中、 R^2 、 Q 、 j 及び k は前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式〔XVII〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y' 、 Q 、 j 、 k 、 m' 及び n は前記と同じ意味を示す。)

で表されるトリアゾール誘導体の製造法。

10. 請求項1に記載のトリアゾール誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

11. 請求項1に記載のトリアゾール誘導体を有効成分として含有する殺ダニ剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07D249/08, A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C07D249/08, A01N43/653

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	Research Disclosure Vol. 278, P. 356-357 (June 1987), New 1-Methyl-1, 2, 4-triazoles	1, 2, 4, 10, 11
Y	JP, A, 56-154464 (F.B.C. Ltd.), November 30, 1981 (30. 11. 81), Claim & EP, A, 36711 & US, A, 4414221 & DE, G, 3173083	1, 2, 4, 10, 11
X, Y	JP, A, 61-152661 (F. Hoffmann-La Roche & Co., AG.), July 11, 1986 (11. 07. 86), Claim & FP, A, 185256 & US, A, 4788210 & DE, G, 3581613	1, 2, 4, 10, 11
P	JP, A, 5-310712 (Kumiai Chemical Industry November 22, 1993 (22. 11. 93), Claim, (Family: none)	1, 2, 10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 20, 1994 (20. 06. 94)

Date of mailing of the international search report

July 12, 1994 (12. 07. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C07D249/08, A01N43/653

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C07D249/08, A01N43/653

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y	Research Disclosure 第278巻 p. 356-357 (6月. 1987), New 1-Methyl-1, 2, 4-triazoles	1, 2, 4, 10, 11
Y	JP, A, 56-154464 (エフ・ビー・シー・リミテッド), 30. 11月. 1981 (30. 11. 81), 特許請求の範囲 & EP, A, 36711 & US, A, 4414221 & DE, G, 3173083	1, 2, 4, 10, 11
X, Y	JP, A, 61-152661 (エフ ホフマン-ラロシュ ウント	1, 2, 4,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.94

国際調査報告の発送日

12.07.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 梨 操

4 C 7 1 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線

3451

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	<p>コンパニー アクチエンゲゼルシャフト), 11. 7月. 1986 (11. 07. 86), 特許請求の範囲 & FP, A, 185256 & US, A, 4788210 & DE, G, 3581613</p> <p>JP, A, 5-310712 (クミアイ化学工業株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</p>	<p>10, 11</p> <p>1, 2, 10, 11</p>

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.